ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОГНЕУПОРОВ

И.Д. Кащеев
К.К. Стрелов
П.С. Мамыкин



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОГНЕУПОРОВ

И.Д. Кащеев
К.К. Стрелов
П.С. Мамыкин

*Допущено
учебно-методическим объединением по образованию
в области металлургии в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по направлению "Металлургия"*

*Допущено
учебно-методическим объединением по образованию
в области химической технологии и биотехнологии
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности "Химическая технология тугоплавких
неметаллических и силикатных материалов"*



Москва «ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ» 2007

УДК 666.7(075)
ББК 35.41;я7(2)
Х46

Издано при финансовой поддержке Федерального агентства по печати и массовым коммуникациям в рамках Федеральной целевой программы «Культура России»

Рецензенты:
заведующий кафедрой технологии силикатов Томского политехнического университета, докт. техн. наук, профессор В.И. Верещагин,
главный специалист по огнеупорам Уральского научно-исследовательского института архитектуры и строительства (ОАО институт «УралНИИАС») докт. техн. наук Л.Б. Хорошавин

Кащеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С.
Х46 Химическая технология огнеупоров: учебное пособие. – М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 752 с.

ISBN 978-5-89594-146-1

Рассмотрены важнейшие виды и свойства огнеупорных материалов, физико-химические основы технологии формованных и неформованных огнеупоров и схемы их производства. Изложены служба огнеупорных материалов, физико-химические и научно-технические направления повышения качества огнеупоров и эффективности их применения в промышленности.

Для студентов металлургических специальностей. Учебное пособие может быть полезно аспирантам, а также инженерно-техническим работникам промышленных предприятий по производству и применению огнеупорных материалов.

УДК 666.7(075)
ББК 35.41;я7(2)

Учебное пособие издано при содействии предприятий: ОАО «Комбинат «Магнезит», ОАО «Никомогнеупор», ОАО «Динур», Богдановичского ОАО «Огнеупоры», ОАО «Сухоложский огнеупорный завод» и ОАО «Семилукский огнеупорный завод».

ISBN 978-5-89594-146-1

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ

Огнеупорами называются неметаллические материалы, предназначенные для использования в условиях высоких температур в различных тепловых агрегатах и имеющие огнеупорность не ниже 1580 °C.

Огнеупорностью называют способность материалов сохранять без существенных нарушений свои функциональные свойства (прочность, теплопроводность и др.) в разнообразных условиях при высоких температурах.

Еще на заре человечества с получением огня появилась необходимость в огнеупорных материалах. В результате тысячелетий развития человеческого общества и его культуры огнеупорные материалы стали основой грандиозных сооружений – современных доменных, сталеплавильных, медеплавильных, цементно-обжигательных, стекловаренных и других печей, без продукции которых немыслима жизнь цивилизованного общества. Без огнеупоров нет другого практически приемлемого способа ограничить распространение тепла в окружающую среду и поддерживать длительное время высокие температуры в больших объемах различных печей. Огнеупоры в этом случае используются как высокотемпературные теплоизоляторы. В других случаях, наоборот, огнеупоры должны обладать высокой теплопроводностью. Огнеупоры могут применяться при высоких температурах и как проводники электрического тока, и как электроизоляторы.

Многообразие условий службы обусловило необходимость организации промышленности по производству различных огнеупорных материалов, создание большого и непрерывно увеличивающегося ассортимента огнеупоров. Производство и качество огнеупоров в той или иной стране характеризуют степень ее индустриализации. Огнеупорные материалы применяют почти во всех отраслях промышленности. Распределение огнеупоров между основными потребителями приведено в табл. 1. Главный потребитель огнеупоров – черная металлургия. Поэтому промышленность огнеупорных материалов как подотрасль входит в состав отрасли – черной металлургии, а количество выпускае-

Таблица 1. **Распределение огнеупоров по отраслям промышленности, % общего потребления**

Страна	Черная металлургия	Цветная металлургия	Машиностроение	Строительные материалы	Химия	Прочие потребители	Экспорт
Россия	60,1	4,0	10,3	8,1	4,7	10,9	1,9
США	62,0	9,0	–	13,5	5,5	1,0	9,0
Япония	71,7	2,2	3,0	8,9	6,1	4,1	4,0

мых огнеупоров в стране условно относят к выплавке стали в слитках (кг/т стали).

Мировое производство огнеупорных материалов достигло 25 млн т/год, а стоимость огнеупоров в индустриально развитых странах составляет около 0,1 % валового национального продукта. Столько же в процентном выражении занято и трудящихся в сфере производства и применения (кладка и ремонт) огнеупоров. Выпуск главных разновидностей огнеупоров приведен в табл. 2.

Таблица 2. **Выпуск отдельных видов огнеупоров, %**

Вид огнеупорных изделий	Россия	США	Япония
Шамотные и полукислые	69,7	65,5	59,8
Теплоизоляционные	1,4	2,8	2,5
Высокоглиноземистые	1,6	7,6	6,2
Динасовые	7,2	6,1	6,0
Основные	19,6	16,8	19,0
В том числе:			
на смоляной связке	1,2	Нет св.	10,1
специальные	0,5	1,2	6,5

Поскольку огнеупоры играют служебную вспомогательную роль при производстве стали, цемента и т. д., то чем меньше их расход на единицу продукции, тем более эффективно производство основной продукции. Поэтому не ставится задача выпускать огнеупоров как можно больше, необходимо выпускать огнеупоры в таком количестве и ассортименте, чтобы их расход на единицу основной продукции был бы наименьшим, а стоимость была бы экономически приемлемой.

Производство огнеупоров в России сосредоточено в основных промышленных районах: Центральном (Семилуки, Подольск, Боровичи и др.) и Уральском (Сатка, Первоуральск, Нижний Тагил, Богданович, Магнитогорск и др.). Отличительной особенностью отечественной огнеупорной промышленности является большая производственная мощность отдельных предприятий. Концентрация производства огнеупоров в России выше, чем в капиталистических странах. Снижение удельного расхода огнеупоров на единицу основной продукции (стали, цемента, стекла и т. п.) идет по пути повышения качества огнеупоров и производства новых, более стойких видов огнеупоров, замены мелкоштучных огнеупорных изделий неформованными огнеупорными материалами, при производстве и применении которых не требуется ручной труд. Объем производства огнеупорных изделий в России приведен ниже:

Год	2000	2002	2003	2004
Всего огнеупорных изделий, тыс. т	2298	1798	2059	2052

Данные об импорте огнеупорных изделий в Россию приведены ниже:

Год	2000	2001	2002	2003	2004
Всего огнеупорных изделий, тыс. т	154,9	131,3	139,1	69,2	147,7
В том числе:					
магнезиальных	48,8	45,2	51,1	27,6	53,8
алюмосиликатных и кремнеземистых	53,5	48,2	40,8	18,8	48,5
периклазоуглеродистых	24,6	18,9	25,4	10,4	28,3
прочих	28,1	18,9	21,9	12,3	16,6

В последние годы наблюдается рост производства стали, однако уровень производства 1990 г. вряд ли будет достигнут в ближайшие годы (табл. 3).

Таблица 3. **Динамика изменения производства стали и ее структура в России, млн т**

Показатель	1990 г.	2000 г.	2003 г.	2004 г.
Сталь, всего	81,4	57,5	61,2	64,3
В том числе:				
конвертерная	28,4	34,3	38,6	39,4
электросталь	7,7	7,5	9,1	10,5
мартеновская	44,3	15,6	13,5	14,4
Разливка на МНЛЗ*	20,0	29,4	36,2	39,6

* Доля непрерывной разливки в общем объеме производства стальной заготовки в странах с развитой рыночной экономикой достигает уровня 95–97 %.

Динамика изменения структуры производства стали направлена на уменьшение потребления огнеупоров за счет роста объема конвертерной стали и сокращения мартеновской. Рост разливки стали на МНЛЗ ведет к некоторому увеличению потребления огнеупоров. Кроме того, действуют такие факторы, как разработка более совершенных огнеупоров с продолжительным сроком службы. В табл. 4 приведены данные о стойкости футеровки конвертеров некоторых металлургических предприятий России.

***Таблица 4.* Стойкость футеровки конвертеров, плавки**

Предприятие	2000 г.	2004 г.
ОАО «Магнитогорский МК»	2394	4442
ОАО «Нижнетагильский МК»	733,4	2039
ОАО «Новолипецкий МК»	1146	1927
ОАО «Северсталь»	4796	3180
ОАО «Западносибирский МК»	2608	2268
ОАО «Челябинский МК»	1828	2663

Дальнейшее совершенствование технологии непрерывной разливки стали, повышения качества стальной заготовки и производительности МНЛЗ ведет к ужесточению требований к огнеупорной продукции для металлопроводки – стопоров-моноблоков, погружаемых стаканов, труб для защиты струи металла, стаканов-дозаторов и стаканов-коллекторов.

Классификация огнеупорных материалов по ГОСТ 28874

Огнеупорные материалы подразделяются на:
- огнеупорные изделия (формованные огнеупоры), имеющие определенную геометрическую форму и размеры;
- неформованные огнеупоры, выпускаемые без определенной формы в виде порошков, употребляемые после смешения с другими компонентами, или в виде масс, непосредственно готовых к применению.

Все огнеупоры классифицируются по химико-минеральному составу на типы и группы (табл. 5).

В зависимости от огнеупорности огнеупоры подразделяются на материалы:
- средней огнеупорности (1580–1770 °С),
- высокой огнеупорности (1770–2000 °С),
- высшей огнеупорности (выше 2000 °С).

***Таблица 5.* Классификация огнеупоров по химико-минеральному составу**

Тип	Группа	Массовая доля определяющих химических компонентов (на прокаленное вещество, %)
Кремнеземистые	Из кварцевого стекла	$SiO_2 \geq 97$
	Динасовые	$SiO_2 \geq 93$
	Динасовые с добавками	$80 \leq SiO_2 < 93$
	Кварцевые (бетонные и безобжиговые)	$SiO_2 \geq 85$
Алюмосиликатные	Полукислые	$SiO_2 < 85$, $Al_2O_3 < 28$
	Шамотные	$28 \leq Al_2O_3 \leq 45$
	Муллитокремнеземистые	$45 < Al_2O_3 \leq 62$
	Муллитовые	$62 < Al_2O_3 \leq 72$
	Муллитокорундовые	$72 < Al_2O_3 \leq 90$
	Из глиноземо-кремнеземистого стекла (волокнистые)	$40 \leq Al_2O_3 \leq 90$
Глиноземистые	Корундовые	$Al_2O_3 > 90$
Глиноземоизвестковые	Алюминаткальциевые	$Al_2O_3 > 65$, $10 < CaO < 35$
Магнезиальные	Периклазовые	$MgO \geq 85$
Магнезиально-известковые	Периклазоизвестковые	$50 < MgO < 85$, $10 < CaO < 45$
	Периклазоизвестковые стабилизированные	$35 < MgO \leq 75$, $15 < CaO \leq 40$, $CaO / SiO_2 > 2$
	Известковопериклазовые (доломитовые)	$10 < MgO \leq 50$, $45 \leq CaO \leq 85$
Известковые	Известковые	$CaO \geq 85$
Магнезиально-шпинелидные	Периклазохромитовые	$MgO \geq 60$, $5 \leq Cr_2O_3 \leq 20$
	Хромитопериклазовые	$40 \leq MgO \leq 60$, $15 \leq Cr_2O_3 < 35$
	Хромитовые	$MgO < 40$, $Cr_2O_3 > 30$
	Периклазошпинелидные	$50 \leq MgO \leq 85$, $5 \leq Cr_2O_3 \leq 20$, $Al_2O_3 \leq 25$
	Периклазошпинельные	$MgO > 40$, $5 \leq Al_2O_3 \leq 55$
	Шпинельные	$25 \leq MgO \leq 40$, $55 \leq Al_2O_3 < 70$
Магнезиально-силикатные	Периклазофорстеритовые	$65 < MgO < 85$, $SiO_2 \geq 7$
	Форстеритовые	$50 \leq MgO \leq 65$, $25 \leq SiO_2 \leq 40$
	Форстеритохромитовые	$45 \leq MgO \leq 60$, $20 \leq SiO_2 \leq 30$, $5 \leq Cr_2O_3 \leq 15$
Хромистые	Хромоксидные	$Cr_2O_3 \geq 90$
Цирконистые	Бадделеитовые	$ZrO_2 > 90$
	Бадделеитокорундовые	$20 \leq ZrO_2 \leq 90$, $Al_2O_3 \leq 65$
	Цирконовые	$ZrO_2 > 50$, $SiO_2 > 25$

Продолжение табл. 5

Тип	Группа	Массовая доля определяющих химических компонентов (на прокаленное вещество, %)
Оксидные	Специальные из огнеупорных оксидов: BeO, MgO, CaO, Al_2O_3, Cr_2O_3 оксидов РЗЭ: Y_2O_3, Sc_2O_3, SiO_2, SnO_2, ZrO_2, HfO_2, ThO_2, UO_2, Cs_2O и др.	Максимально достижимое содержание перечисленных оксидов, соединений и твердых растворов на основе этих оксидов не ниже 98 % (по сухой массе)
Углеродистые	Графитированные Угольные Углеродосодержащие	$C>98$ $C>85$ $8 \le C \le 82$
Карбидкремниевые	Карбидкремниевые Карбидкремнийсодержащие	$SiO>70$ $15 \le SiC \le 70$
Бескислородные	Из нитридов, боридов, силицидов и других бескислородных соединений (кроме углерода)	Максимально достижимое содержание бескислородных соединений
Сиалоны Si–Al–O–N	Огнеупоры системы Si–Al–O–N, твердые растворы Al_2O_3, AlN в Si_3N_4 Металло-сиалоновые – твердые растворы внедрения металла в сиалон	Например, $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$, где $z = 2 \div 4$ Например, Y-сиалон $Y_{12}Si_{15}Al_{12}O_{49}N_{12}$
Огнеупоры систем Si–C–O–N, *Me*–C–O–N, где *Me* – металл	Углерод этих систем защищает оксиды металлов от смачивания шлаками и другими реагентами, а оксиды защищают углерод от окисления	

Учитывая сильную зависимость многих свойств огнеупоров от пористости, устанавливается 8 градаций значений пористости (табл. 6).

***Таблица 6.* Классификация огнеупоров по пористости**

Наименование классификационных группировок	Пористость, %	
	открытая	общая
Особоплотные	До 3	Не норм.
Высокоплотные	Св. 3 до 10	Не норм.
Повышенноплотные	Св. 10 до 16	Не норм.
Уплотненные	Св. 16 до 20	Не норм.
Среднеплотные	Св. 20 до 30	Не норм.
Низкоплотные	Св. 30	Менее 45
Высокопористые	Не опр.	От 45 до 75
Ультрапористые	То же	Св. 75

Огнеупорные изделия в зависимости от способа упрочнения подразделяются на:

– бетонные, состоящие из огнеупорного заполнителя, связки (гидратационной или химической) и, в необходимых случаях, добавок (пластифицирующих, регулирующих скорость схватывания и твердения, структурообразующих и т.д.), приобретающие заданные свойства в результате твердения при комнатной температуре или нагреве не выше 600 °С;
– безобжиговые, состоящие из огнеупорных компонентов и связки (коагуляционной или органической), приобретающие заданные свойства при сушке или коксовании при температуре не выше 600 °С;
– обожженные, подвергнутые спеканию в процессе обжига при температуре, обеспечивающей заданные свойства;
– горячепрессованные, подвергнутые спеканию в процессе прессования;
– затвердевающие из расплава.

Упрочнение обожженных, горячепрессованных изделий происходит за счет образования керамической связки.

Огнеупорные изделия в зависимости от способа формования подразделяются на следующие:

– полусухого формования (прессования), изготовляемые из порошкообразных, малопластичных или непластичных масс (в том числе из плавленых материалов) методами механического, гидравлического, изостатического прессования, вибропрессования, трамбования, виброуплотнения и т. п.;

– пластического формования, изготовляемые из пластичных масс различными способами пластического прессования (выдавливанием, допрессовкой, термопластическим прессованием и др.)
– литые и вибролитые из текучих холодных масс;
– горячего прессования;
– плавлено-литые из расплава;
– пиленные из естественных горных пород или предварительно изготовленных блоков.

По форме и размерам огнеупорные изделия (с учетом их массы) подразделяются на:
– прямые нормальных размеров 230×(114; 115) × (65; 75) мм;
– клиновые нормальных размеров 230×(114, 115) × (65×55; 65×45; 75×65; 75×55);
– мелкоштучные разного назначения с массой преимущественно менее 1 кг;
– фасонные простой, сложной и особосложной конфигурации, рулонные и листовые;
– блочные массой от 10 до 1000 кг; крупноблочные массой выше 1000 кг.

В зависимости от способа дополнительной обработки огнеупорные изделия подразделяются на:
– пропитанные органическими веществами (смолой, пеком, парафином и др.);
– пропитанные неорганическими веществами;
– пропитанные твердыми веществами, осажденными из газовой фазы;
– оплавленные, в том числе глазурованные, ваналированные;
– кассетированные, заключенные в стальные обоймы (кассеты);
– шлифованные.

Огнеупорные бетонные, безобжиговые изделия и неформованные огнеупорные материалы в зависимости от типа связки имеют:
– гидратационную связку (глиноземистый и высокоглиноземистый цементы и другие гидравлические вяжущие), твердеющую в результате взаимодействия с водой;
– химическую (неорганическую или элементоорганическую): фосфатные связки, жидкое стекло, кремнийорганические связки, твердеющие в результате реакций взаимодействия с водой или другими растворами различных соединений;
– коагуляционную (огнеупорную глину, бентонит и т. п.), твердеющую в результате коагуляционных процессов;
– органическую связку (смола, пек, битумные связки, с. д. б., декстрин и др.), твердеющую в результате полимеризации (поликонденсации) и коксования.

Классификация неформованных огнеупоров в зависимости от их назначения приведена в табл. 7.

***Таблица 7.* Классификация неформованных огнеупорных материалов по назначению**

Характеристика	Назначение
Огнеупорные бетонные массы и смеси	
Материалы, готовые к применению (массы) или требующие введения затворителя (смеси), состоящие из заполнителей, связок (гидратационных или химических) и в необходимых случаях добавок (пластифицирующих, структурообразующих и т. п.)	Для изготовления бетонных изделий, монолитных футеровок и их элементов, а также ремонта огнеупорной кладки
Торкрет-массы	
Смеси молотых огнеупорных материалов со связкой, применяемые после смешения с различными затворителями	Для нанесения сжатым воздухом или газом для горячего и холодного ремонта тепловых агрегатов. Торкретирование может быть мокрым или полусухим, холодным или горячим, а также факельным
Огнеупорные массы и различные смеси	
Массы и смеси, содержащие в отличие от бетонных коагуляционную или органическую связки	Для изготовления безобжиговых изделий, монолитных футеровок и их элементов, а также ремонта огнеупорной кладки
Леточные массы	
Специальные массы, предназначенные для герметизации леток доменных печей	Для нанесения механизированным способом, для быстрого заделывания металловыпускающего отверстия в плавильных агрегатах
Огнеупорные материалы для покрытий	
Смеси молотых огнеупорных материалов со связкой (преимущественно химической) или без нее	Для нанесения в виде слоя на рабочую поверхность огнеупорной или металлической конструкции с целью защиты ее от действия высоких температур

Продолжение табл. 7

Характеристика	Назначение
Огнеупорные мертели	
Смеси молотых огнеупорных материалов со связкой (или без нее), используемые после смешения с затворителем	Для заполнения швов и связывания огнеупорных изделий в кладке, для выравнивания кладки
Огнеупорные заправочные порошки	
Огнеупорные материалы определенного зернового состава	Для изготовления новых подин металлургических печей и их ремонта (заправки)
Огнеупорные волокнистые теплоизоляционные материалы	
Огнеупоры, имеющие форму волокон и изделия из волокон: каолиновая вата, бумага, картон, шнуры и т. д.*	Для изоляции различных тепловых агрегатов
Огнеупорные заполнители	
Огнеупорные непластичные материалы определенного зернового состава	Для изготовления бетонных и других смесей и масс, покрытий и мертелей
Огнеупорные цементы	
Тонкозернистые огнеупорные материалы, обеспечивающие после смешения с затворителем (водой или растворами солей и кислот) твердение огнеупора	Для изготовления бетонных смесей и масс, покрытий и мертелей
Огнеупорные порошки	
Дробленые и измельченные материалы, готовые к использованию	Для применения в качестве готовых компонентов огнеупоров, для теплоизоляции, изготовления литейных форм и т. п.

* Волокнистые огнеупоры имеют отдельную классификацию. По фазовому составу они подразделяются на кристаллические («усы»), стеклокристаллические и стекловидные, по длине волокна – на длинноволокнистые и коротковолокнистые (штапельные), по химико-минеральному составу – по содержанию в них главного (главных) оксида или химических элементов.

В зависимости от физического состояния при поставке неформованные огнеупоры подразделяют на сыпучие (сухие и полусухие), пластичные (в том числе брикетированные) или пластообразные и жидкотекучие.

Краткая историческая справка

Для кладки первой русской доменной печи на Городищенском заводе в районе Тулы (30-е годы XVII в.) был применен песчаник. Естественные огнеупорные материалы затем длительное время использовались для кладки различных металлургических печей. Искусственные огнеупоры, получаемые из смеси огнеупорной глины или каолина с отощителем, начали изготовлять в России приблизительно с середины XVII в. При Петре I шамотные кирпичи выделывались в заметном количестве из гжельских подмосковных глин.

Первое специализированное производство шамотных огнеупоров было организовано в Германии в 1810 г. В России первый шамотный завод был основан в 1865 г. в г. Боровичи (Новгородская обл.); затем были построены шамотные заводы в Часов-Яре (1887 г.), в Латной (1897 г.) и др.

Динасовые огнеупоры были впервые изготовлены в 1822 г. в Англии (Уэльс).

В России производство динаса было организовано в 80-х годах XIX в.; тогда он изготовлялся на Обуховском заводе в Петербурге, на Пермских пушечных заводах, на Златоустовском металлургическом заводе и др. Первый специализированный завод – Деконский динасовый завод в Донбассе – был построен в 1889 г.

Доломитовые огнеупоры впервые были применены в Англии в 1878 г.

Первые магнезитовые огнеупоры появились в Австрии (Штирии) в 1860 г., а промышленное их производство началось в 1882 г. В России первый магнезитовый завод построен на Урале в г. Сатка в 1900 г. – ныне ОАО «Комбинат «Магнезит».

Хромитовые огнеупоры появились в конце XIX в. Естественный хромит как огнеупор применен в России на Александровском сталелитейном заводе в Петербурге в 1879 г.

Огнеупоры появились в начале XX в. Безобжиговые хромомагнезитовые изделия были изготовлены в 1913 г. в США. Другие виды огнеупоров – карбидкремниевые, циркониевые и цирконовые, из чистых оксидов, углеродистые и т. п. – начали производить и применять только во второй половине XX в.

Общая технология огнеупорных материалов

Огнеупорной основой массовых видов огнеупорных материалов являются тугоплавкие оксиды CaO (2587 °C), MgO (2800 °C), Cr_2O_3 (2334 ± 25°C), Al_2O_3 (2046,5 °C), SiO_2 (1720 °C), ZrO_2 (2900 °C), а также углерод в виде графита и кокса. Для производства материалов высшей огнеупорности используют карбиды и нитриды этих же элементов и некоторые редкие элементы в виде их оксидов, карбидов, нитридов и сульфидов.

Сырьем для производства огнеупоров служат горные породы, содержащие тугоплавкие оксиды. В большинстве случаев минералы, содержащие тугоплавкие оксиды, получаются при обжиге горных пород. Например, при обжиге горной породы магнезит получается оксид магния – периклаз, при обжиге огнеупорных глин – муллит и кремнезем и т. п. Кроме естественных горных пород, в производстве огнеупоров используются искусственные продукты, например технический глинозем, карбид кремния и др. Производство огнеупорных изделий состоит из следующих технологических переделов:

1. подготовка исходных компонентов;
2. измельчение, классификация и хранение порошков;
3. дозирование и смешение компонентов шихты, получение масс;
4. формования изделий;
5. термообработка (сушка и обжиг);
6. классификация, упаковка, хранение, транспортирование.

Подготовка исходных компонентов при использовании природного сырья включает процессы усреднения, в некоторых случаях – обогащения, электроплавки, термообработки, обжига и т. п. В перспективе считается целесообразным, чтобы заводы, выпускающие огнеупоры, получали сырье в полностью подготовленном виде – обогащенным, обожженным, усредненным, заданного химического, минерального и зернового составов, а также заданной плотности.

Изделиям придают форму различными способами формования. Часто технологию производства называют по способу формования. Так, принято называть «технология полусухого прессования» при влажности масс 3–9 %, «технология пластического формования» при влажности масс 18–20 %, или «технология шликерного литья» и т. п. Аналогично, если изделия после прессования не обжигают, то говорят о «безобжиговой технологии» или «бетонной технологии».

Технология огнеупоров располагает большим разнообразием методов, в том числе получением так называемого «ложного зернового состава» порошков, соосаждением исходных компонентов на молекулярном и коллоидном уровнях, электроплавкой и литьем из расплавов, осаждением из газовой фазы, стабилизацией веществ в заданной кристаллической форме, получением композиционных материалов спеканием, способами регулирования распределения конденсированных фаз и т. д.

В технологии огнеупорных бетонов и других неформованных огнеупорных материалов из общей схемы исключается окончательный обжиг. Это удешевляет, конечно, процесс производства, но далеко не всегда огнеупорные бетоны дешевле обожженных огнеупорных изделий. Здесь большое значение имеют подготовка исходных материалов и их смешение. На себестоимость бетонов сильно влияет стоимость применяемых вяжущих веществ. Однако общая эффективность огнеупорных бетонов безусловна.

На рис. 1 и 2 показаны схемы производства мелкоштучных огнеупорных изделий и огнеупорных бетонов.

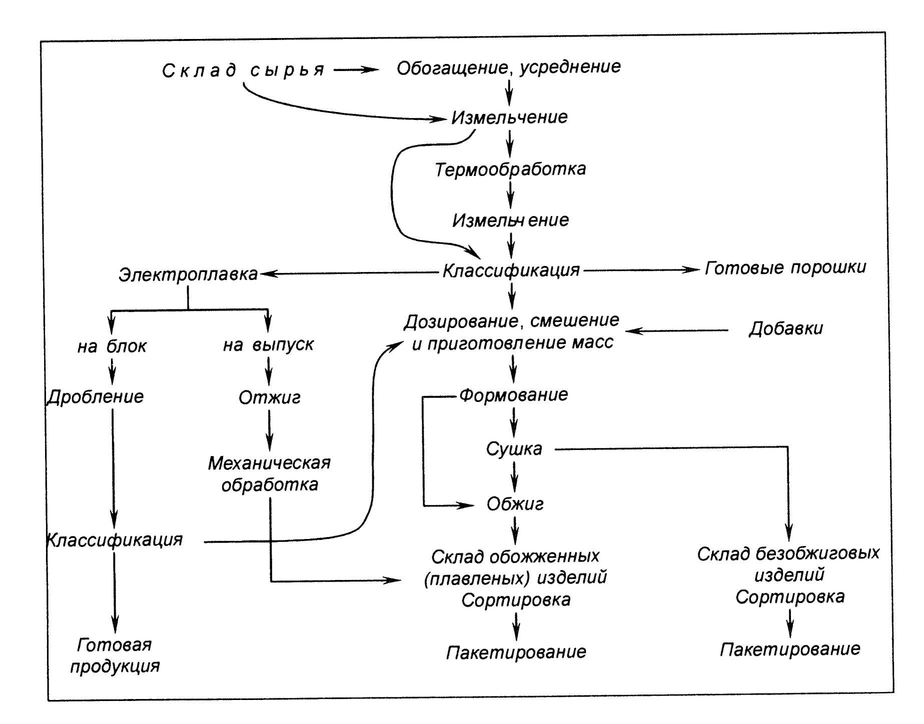


Рис. 1. Общая технологическая схема производства огнеупорных изделий

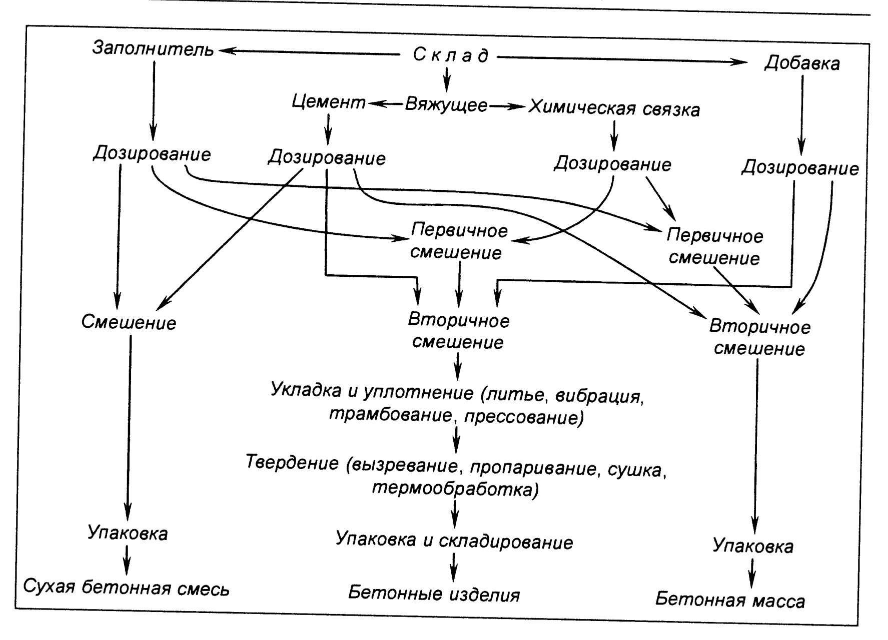


Рис. 2. Технологическая схема производства огнеупорных бетонов

Глава 1

ПРОЦЕССЫ ТЕХНОЛОГИИ ОГНЕУПОРОВ

1.1. Природное сырье огнеупорной промышленности

Для получения огнеупоров выбирают исходные вещества (сырье) огнеупорностью выше 1580 °С или такие, которые в результате переработки дают новые вещества огнеупорностью не ниже указанной. Выбранный материал обрабатывают различными приемами и по режимам, наиболее благоприятным для такого течения физико-химических процессов, при котором получают изделия с требуемыми свойствами.

Основная задача технологии огнеупорных материалов заключается в том, чтобы свойства огнеупоров соответствовали условиям службы. Прежде всего, огнеупорность материала должна быть не ниже температуры применения. Отсутствие достаточно полной теории плавления не позволяет в настоящее время находить огнеупорные материалы и определять их температуру плавления расчетным путем. Поэтому в технологии огнеупоров широко используют эмпирические данные и физико-химические закономерности.

1.1.1. Химические соединения с температурой плавления выше 1580 °С

Из 78 химических элементов Периодической системы Д.И. Менделеева от H до U (за исключением редкоземельных № 58–71) температуру плавления ниже 1000 °С имеют 44 элемента, 1000–1500 °С 9 элементов, 1500–2000 °С 15 элементов и выше 2000 °С 10 элементов. Наибольшую температуру плавления имеет углерод (графит) – около 5000 °С. Температуры плавления, °С: вольфрама 3370, рения 3000, тантала 2850, осмия 2700, молибдена 2620. Все другие элементы, обладающие высокими температурами плавления (>2000 °С), кроме углерода, относятся к редким. Среди химических элементов только углерод имеет значение как массовый огнеупорный материал. Редкие элементы применяют в небольших количествах.

Из химических соединений наибольшую температуру плавления имеют карбиды, нитриды и ряд оксидов. Температура плавления этих соединений приведена в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Температура плавления оксидов, карбидов и нитридов

Элемент	Оксиды		Карбиды		Нитриды	
	формула	$t_{пл}$, °C	формула	$t_{пл}$, °C	формула	$t_{пл}$, °C
Бериллий	BeO	2570	Be_2C	2100*	Be_3N_2	2473
Магний	MgO	2800	–			–
Алюминий	$A1_2O_3$	2050	$A1_4C_3$	2200*	A1N	2150
Кремний	SiO_2	1713	SiC	2500	Si_3N_4	2200
Кальций	CaO	2570	CaC_3	2300		–
Титан	TiO_2	1640	TiC	3140	TiN	3220
Ванадий	VO_2	1967	VC	2810	VN	2050
	V_2O_3	1970	–	–	–	–
Хром	Cr_2O_3	1990	–	–	–	–
Марганец	MnO	1650	–	–	–	–
Железо	Fe_2O_3	1538	Fe_3C	1837	–	–
Цинк	ZnO	1800	–	–	Zn_3N_2	1000*
Стронций	SrO	2430	–	–	Sr_3N_2	1300
Иттрий	Y_2O_3	2110	–	–	YN	3000
Цирконий	ZrO_2	2700	ZrC	3800	ZrN	3260
Молибден	–	–	Mo_2C	2570	–	–
Барий	BaO	1930	–	–	Ba_3N_2	1273
Лантан	La_2O_3	2315	–	–	–	–
Церий	CeO_2	1950	–	–	–	–
Гафний	HfO_2	2812	HfC	4160	HfN	3580
Торий	ThO_2	3050	–	–	–	–
Уран	UO_2	2176	U_2C_8	2100	–	–
Вольфрам	WO_2	1500–1600	WC	2857*	–	–

* Разлагается.

Наименьшие температуры плавления имеют кислые оксиды (SiO_2, TiO_2 и др.), наибольшие – основные оксиды (ThO_2, HfO_2, BeO, MgO, CaO и др.). Температуры плавления амфотерных оксидов ($A1_2O_3$, Cr_2O_3) занимают промежуточное значение. Наибольшее число огнеупорных оксидов приходится на основные, наименьшее – на кислотные.

Высшей температурой плавления обладают оксиды и особенно карбиды и нитриды элементов IV и V групп 5-, 6- и 7-го периодов, °C: ZrO_2 2700, ThO_2 выше 3000, ZrC 3800, HfC 4160, TaC 3900 и др. Кроме оксидов, карбидов и нитридов, высокой температурой плавления обладают некоторые силикаты, алюминаты, алюмосиликаты, фосфаты, соединения типа шпинелей и др.

1.1.2. Распространенность химических элементов в природе и выбор веществ для производства огнеупоров

Критерием при выборе тех или иных исходных веществ для производства огнеупорных изделий, кроме их температуры плавления, является технико-экономическая характеристика этих материалов, прежде всего наличие и распространенность их в природе. Из 104 (1975 г.) химических элементов Периодической системы Д.И. Менделеева лишь немногие имеют большое распространение в земной коре. Такие элементы расположены в верхней части системы и относятся к числу элементов с малыми порядковыми номерами. Наиболее распространенными элементами являются (массовые доли, %): O (49,13), Si (26,0), A1 (7,45), Fe (4,20), Ca (3,24), Na (2,40), K (2,35), Mg (2,35), H (1,00), Ti (0,61), Cu (0,35), C1 (0,20); остальные элементы составляют всего лишь 0,71 %. В земной коре (литосфере) содержится 86,5 % силикатов и алюмосиликатов[1].

Сопоставляя температуры плавления веществ и распространенность их в природе, можно сделать вывод о том, что наибольшее практическое значение в настоящее время для производства огнеупорных и высокоогнеупорных материалов имеют оксиды кремния, алюминия, магния, хрома, кальция, циркония, бериллия, фосфора, соединения и смеси этих оксидов, а также углерод в виде кокса и графита. Огнеупорные предприятия при производстве массовых огнеупоров, конечно, не используют тугоплавкие оксиды в чистом виде, а перерабатывают горные породы: магнезит – для производства периклазовых огнеупоров, хромит – периклазохромитовых и периклазошпинелидных, кварцит – динасовых, доломит – смолодоломитовых, глины и каолины – алюмосиликатных и т. д. Для производства материалов высшей огнеупорности имеют значение карбиды и нитриды этих же элементов и некоторые редкие элементы в виде их оксидов, карбидов, нитридов и сульфидов (соединения бериллия, титана, цезия, тория и др.). То или другое вещество с высокой температурой плавления, содержащееся в огнеупорном материале, составляет его огнеупорную основу. Природой огнеупорной основы и ее количеством определяются свойства материала: огнеупорность, кислотность или основность, а также в некоторой степени строительная прочность при высоких температурах и др.

Особый интерес для производства огнеупоров представляют смеси из огнеупорных сырьевых материалов (оксидов, их соединений и т. п.),

[1] Силикатами называют вещества, структурной основой которых является кремнекислородный тетраэдр SiO_4.

отличающихся противоположными свойствами, например усадкой и ростом или основным и кислым характером и т. д. Такие смеси и их соединения в некоторых случаях позволяют изготовлять огнеупоры с большим постоянством объема, химически нейтральным характером и другими ценными свойствами. Например, огнеупорные глины в обжиге дают усадку, а кварциты растут. Соответствующая комбинация их обусловливает получение объемопостоянных изделий.

Однако не каждое сочетание веществ с противоположными свойствами приводит к положительным результатам; из смеси огнеупорной глины и доломита или извести огнеупоры не получаются. Свойства изделий зависят не только от огнеупорной основы (обычно кристаллической), но и от связки (стекловидной или кристаллической), цементирующей огнеупорную основу, и в значительной степени – от пористости, размера пор и их распределения.

1.1.3. Искусственные технические продукты, применяемые при синтезе и производстве огнеупоров

Технический глинозем. Для производства изделий из Al_2O_3 применяют технический глинозем. Исходным природным сырьем для получения глинозема являются бокситы и нефелины. Путем химической (щелочной или кислотной) переработки бокситов и нефелинов получают гидраты глинозема, после низкотемпературного обжига продукт представлен оксидом алюминия, получившим название «технический глинозем». Технический глинозем содержит 40–76 % γ-Al_2O_3 и 20–60 % α-Al_2O_3. При введении добавок, например AlF_3 или NH_4Cl, в процессе термообработки гидратов глинозема содержание α-Al_2O_3 достигает 85–95 %.

Разновидностью глинозема является табулярный глинозем – плотный спеченный глинозем, подвергнутый полной усадке и состоящий из кристаллов α-Al_2O_3 (корунда), полученного путем обжига глинозема при температуре около 2000 °С. Название «табулярный глинозем» дано материалу потому, что он в основном состоит из кристаллов, напоминающих по форме таблетки. Фирма «Алкоа» (Германия) выпускает более 20 сортов такого глинозема. Табулярный глинозем (марки Т-60) имеет следующие характеристики: содержание оксидов, мас. %: Al_2O_3 более 99,5, SiO_2 менее 0,06, Fe_2O_3 менее 0,06, Na_2O менее 0,2; кажущаяся плотность 3,65–3,8 г/см³; открытая пористость не более 5 %; водопоглощение не более 1,5 %.

К технологическим разработкам последних лет относится получение реактивного глинозема. Реактивный глинозем имеет высокое содержание Al_2O_3 (>99 %) и размер кристаллов менее 1 мкм. Такой глинозем имеет более низкую температуру спекания и используется в производстве низкоцементных и супернизкоцементных масс. Так, реактивный глинозем марки A17NE фирмы «Алкоа» имеет размер частиц 0,5–3,0 мкм, удельную поверхность (по БЭТ) 2,5–3,5 м²/г и содержит Al_2O_3 более 99,8 %, Na_2O менее 0,06 %, Fe_2O_3 менее 0,03 % и SiO_2 менее 0,03 %.

Хромит магния. Искусственный хромит магния $MgCr_2O_4$ и смесь $MgCr_2O_4 + MgO$ получают из бихромата и хромата магния. Сущность способа получения хромата и бихромата магния заключается во взаимодействии каустического магнезита с водным раствором хромового ангидрида CrO_3, отделении примесей от раствора и получении кристаллогидратов хромата $MgCrO_4 \cdot 5H_2O$ и бихромата магния $MgCr_2O_7 \cdot 6H_2O$. При нагревании в интервале температур 80–800 °С протекают реакции дегидратации и разложения

$$2(MgCrO_4 \cdot 5H_2O) \rightarrow MgO + MgCrO_4 + 3/2O_2 + 10H_2O,$$

$$2(MgCr_2O_7 \cdot 6H_2O) \rightarrow 2MgCr_2O_4 + 12H_2O + 3O_2,$$

в результате чего получают порошкообразные материалы с высоким содержанием хромита магния. Насыпная плотность порошков около 1,1 г/см³, гранул 0,95 г/см³.

Водные растворы хромата магния применяют в технологии бетонов в качестве химической связки.

Нитриды кремния и алюминия. Нитрид кремния получают путем азотирования в среде азота или аммиака при 1350°С тонкодисперсного металлического кремния (размер частиц <40 мкм). В ходе реакции образуется α-Si_3N_4, переходящий затем в β-Si_3N_4. Нитрид кремния не имеет точки плавления, при 1900 °С он разлагается. Нитрид кремния отличается повышенной стойкостью к расплавленным металлам, высокими термостойкостью и теплопроводностью, имеет малый температурный коэффициент линейного расширения ($0{,}25 \cdot 10^{-6}$ °С$^{-1}$ при 1000 °С). Однако начиная с температуры 1200 °С происходит окисление, которое особенно интенсивно протекает выше 1400 °С.

Нитрид алюминия получают непосредственным азотированием алюминиевой пудры в среде азота или аммиака при 800–1000 °С. Нитрид алюминия в порошке обычно имел белый цвет, при загрязнении примесями оксикарбида алюминия (Al_2OC) приобретает голубоватую окраску. Истинная плотность нитрида алюминия 3,27 г/см³, выше 2200 °С он разлагается. Окисление порошка нитрида алюминия на воздухе начинается при 1200 °С. Нитрид алюминия устойчив к воздействию расплавленных цветных металлов и шлаков.

Углеродистые материалы. Искусственный графит получают в электрических печах сопротивления путем графитации антрацита и кокса при пропускании электрического тока без доступа воздуха при температуре выше 2200 °С.

Структура и свойства графита определяются структурой исходного угля и температурой графитации: чем плотнее структура угля и выше температура, тем крупнее кристаллы в этом графите. От природных графитов он отличается высокой чистотой (зольность <0,3 %). Различают каменноугольный, нефтяной и пековый коксы, получаемые коксованием соответственно каменных углей, нефтяных остатков и каменноугольного пека. Каменноугольные коксы в отличие от других коксов имеют высокое содержание золы (до 10–12 %).

Наряду с каменноугольными в технологии огнеупоров применяют синтетические смолы: фурановые, фенолфурановые, фенолоформальдегидные, эпоксидные, мочевино-формальдегидные и др. Синтетические смолы получают в результате конденсации фенола, анилина с формальдегидом и мочевины с формальдегидом. Смолы могут быть термореактивные и термопластические в зависимости от исходных материалов, катализаторов и процесса производства. Термореактивные смолы при нагревании необратимо затвердевают. Преимущество синтетических смол по сравнению с каменноугольными смолами и пеками в том, что процесс твердения происходит только при нагреве и протекает с большой скоростью.

Фенолоформальдегидная смола (ФФС) – высокомолекулярное соединение. Свойства ФФС зависят от среды, в которой протекают реакции конденсации. В кислом растворе образуются новолачные смолы, легкоплавкие и твердеющие при нагреве. Для ускорения твердения в новолачные смолы вводят до 7–15 % уротропина. В щелочной среде конечным продуктом реакции конденсации являются резольные смолы. При нагревании такая смола постепенно теряет свою подвижность, переходит в гель, а затем затвердевает.

Мочевино-формальдегидные смолы (МФС) представляют собой смесь низко- и высокомолекулярных соединений, хорошо растворяются в воде и в других гидрофильных растворителях. МФС используют без подготовки, но при длительном хранении они загустевают. При воздействии температуры или катализаторов МФС переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. Промышленность использует смолы МФ-17, УКС, М-19-62 и др. МФС, модифицированные 20–60 % фурилового спирта, получили название фурановые смолы (ФС), которые более термостойки.

На огнеупорных предприятиях применяют порошкообразные фенольные смолы (СФП), при приготовлении которых в состав смолы

вводят отвердители. Например, фенольное порошкообразное связующее марки СФП-0125-27 получают из твердой фенолоформальдегидной смолы новолачного типа, борной кислоты и уротропина путем их совместного тонкого помола. В качестве растворителя синтетических смол применяют этиленгликоль – $CH_2(OH)CH_2OH$ (от 1,5 до 3 % массы сухих порошков). При нагревании (коксующем обжиге) синтетические смолы образуют коксовую связку. Выход коксового остатка у синтетических смол достигает 65 %.

1.2. Обогащение огнеупорного сырья

1.2.1. Обогащение природных магнезитов

Присутствие в магнезитах доломита и диабаза[1] вызывает необходимость обогащения. В промышленных условиях удаление кусков доломита из горной массы, содержащей смесь магнезита с доломитом, производят обогащением в тяжелой водной суспензии ферросилиция[2] плотностью 2,87–3,0 г/см^3, содержащей 14,5–15,5 % ферросилиция с размером частиц менее 0,063 мм (75–80 %) и магнетита. Сущность этого способа заключается в том, что плотность доломита ниже, чем у магнезита, и в процессе обогащения доломит всплывает, а магнезит тонет.

Перед обогащением природный магнезит измельчают до фракции мельче 120 мм, из которой отсевом удаляют фракцию мельче 8 мм, а затем разделяют на фракции 120–60 и 60–8 мм. Схемы обогащения фракций 120–60 и 60–8 мм аналогичны.

Обогащение в тяжелых суспензиях позволяет из сырья, содержащего до 15 % примесей пустой породы, получить концентрат, содер-

---

[1] Диабаз – древняя изверженная горная порода, состоящая из титаносодержащего авгита, основного плагиоклаза, хлорита и других минералов. Хлорит придает диабазу зеленоватую окраску. Диабаз, не содержащий хлорита, имеет окраску от светло-серой до темно-серой. Химический состав диабаза, %: SiO_2 28–57, Al_2O_3 2,6–22,1, Fe_2O_3 4,5–21,7, CaO 0,6–11,4, MgO 6,4–34,7, Me_2O_3 0,6–3,2, TiO_2<2; $\Delta m_{прк}$ 3,2–11,0; огнеупорность 1140–1270 °С.

[2] Ферросилиций – сплав кремния с железом, имеющий температуру плавления 1370 °С. В России производят сплавы, содержащие в среднем 20, 25, 45, 65, 69, 75, 90 и 92 % Si. Эти средние содержания входят в обозначение марок ферросилиция. Например, ферросилиций ФС45 содержит 41–47 % Si или в среднем 45 % Si. Получают ферросилиций путем восстановительной плавки в дуговых печах смеси кремнезема, металлургического кокса и стружки углеродистой стали.

жащий 45–46 % MgO, 0,5–0,8 % SiO_2, 0,8–1,2 % CaO, при степени извлечения магнезита 85–95 %. Полученный концентрат обжигают. Примеси SiO_2 и FeO при обогащении в тяжелых суспензиях не отделяются (рис. 1.1).

Для более полного обогащения применяют флотацию. Сущность этого способа заключается в различных смачиваемости и прилипаемости собственно магнезита и его примесей к флотационным реагентам (смесь технических жирных кислот). Для проведения флотации магнезит измельчают до получения фракции 0,1–0,2 мм в количестве 70–85 %. Флотацией из исходного магнезита с содержанием 37–41 % $MgCO_3$ удается получить концентрат с 45,5–46,5 % $MgCO_3$ (рис. 1.2). При флотации содержание CaO снижается в 3–6 раз, а SiO_2 до 0,1–0,3 %. Выход концентрата (степень извлечения) составляет 75–80 %. Основная часть жидкости (до 75 %) удаляется при сгущении, а остальная – при сушке концентрата. В пересчете на прокаленное вещество полученный методом флотации концентрат содержит до 96,5 % MgO. Это в ряде случаев ниже требований к чистоте исходного материала, поэтому встает вопрос о химических методах обогащения.

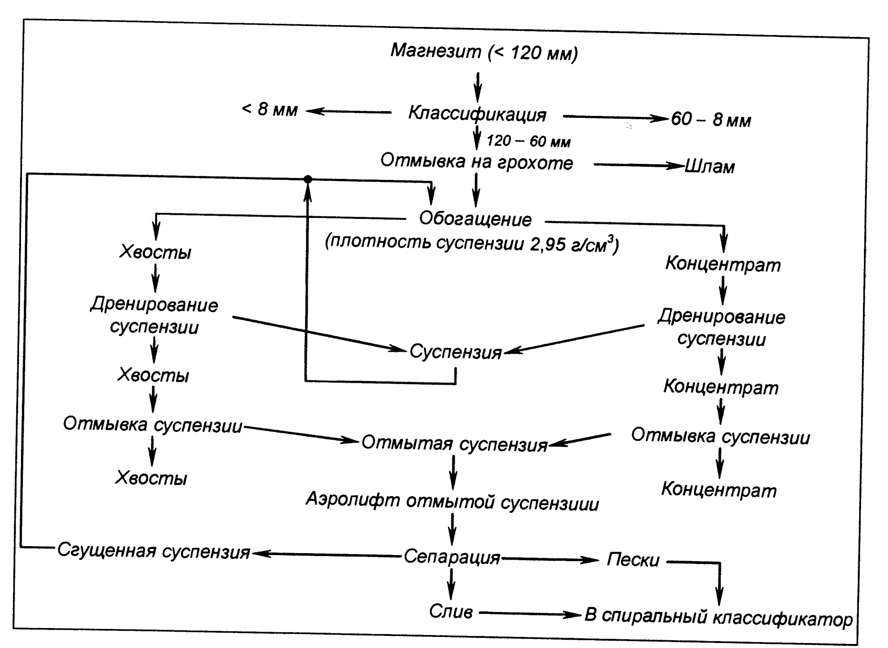


Рис. 1.1. Общая технологическая схема производства огнеупорных изделий

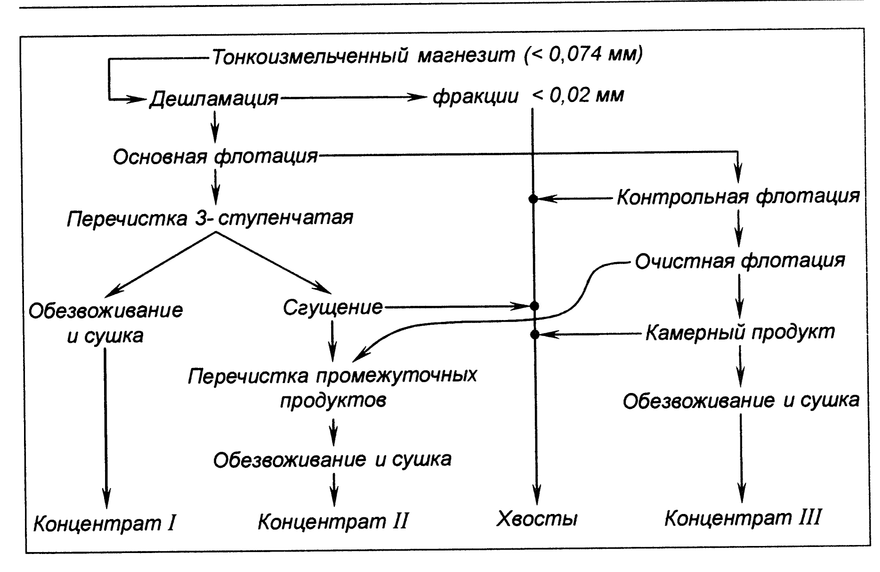


Рис. 1.2. Схема обогащения магнезитовой руды методом флотации

Известно несколько методов химического обогащения. Наиболее перспективные из них: солянокислый с гидролизом хлористого магния, бикарбонатный, аммонийный. По г и д р о л и з н о м у с п о с о б у природный магнезит разлагают соляной кислотой:

$$MgCO_3 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O + CO_2.$$

В осадке остаются силикаты и сульфидное железо. Раствор хлористого магния подвергается гидролизу в реакторе при 900–1000 °С:

$$MgCl_2 + H_2O \rightarrow MgO + 2HCl.$$

Образующийся газообразный хлористый водород адсорбируется водой и регенерируется до соляной кислоты, которая возвращается в начало процесса. Оксид магния осаждают в отстойниках и получают пасту. Таким путем удается получить продукт с содержанием MgO 98,4 %; CaO 0,7 %. На рис. 1.3 показана принципиальная схема получения оксида магния из магнезита. Одной из трудностей в эксплуатации оборудования является необходимость тщательной защиты (применение коррозионно-стойкой стали) металлических частей от коррозии раствором соляной кислоты. Разработана аналогичная схема с применением азотной кислоты, менее агрессивной по отношению к металлу.

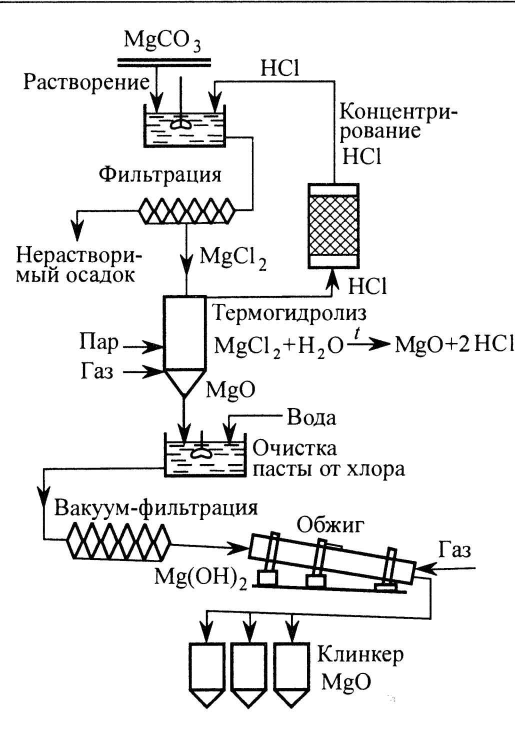


Рис. 1.3. Принципиальная схема получения периклазового клинкера из магнезита солянокислым методом

По бикарбонатному методу природный магнезит обжигают при 700–800 °С, а затем измельчают до размера частиц 0,25 мм. Карбонизацию полученного оксида магния осуществляют в две стадии. На первой стадии:

$$MgO + CO_2 + 3H_2O \rightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O.$$

Гидрокарбонат получается в трудноосаждаемом состоянии и отделяется от неразложившихся примесей в гидроциклоне. На второй стадии суспензия гидрокарбоната карбонизируется под давлением углекислого газа 686–784 кПа:

$$MgCO_3 \cdot 3H_2O + CO_2 \rightarrow Mg\ (HCO_3)_2 + 2H_2O.$$

Раствор бикарбоната магния после отделения от оставшихся нерастворимых примесей разлагается при нагревании с образованием нерастворимого основного карбоната:

$$4Mg\ (HCO_3)_2 \rightarrow 4MgO_3 \cdot CO_2 \cdot 4H_2O + 5CO_2\uparrow.$$

Выделяющийся при этом углекислый газ после сжатия возвращается в процесс. Выделенная из раствора паста основного карбоната магния прокаливается до оксида магния:

$$4MgO \cdot 3CO_2 \cdot 4H_2O \rightarrow 4MgO + 3CO_2 + 4H_2O.$$

Получают легкие формы оксида магния – магнезию Альба (недоразложившийся основной карбонат) или магнезию Уста. Содержание MgO в них на прокаленное вещество 98–99 %. При высокотемпературном прокаливании основного карбоната магния получаются плотные формы периклаза.

В аммонийном способе используется способность оксида магния растворяться в растворах аммонийных солей. Для этого исходную породу предварительно прокаливают при 600–800 °С, измельчают до размера частиц 0,1 мм и обрабатывают хлористым аммонием и карбонатом аммония:

$$MgO + CaO + 2H_2O + 2NH_4Cl + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow MgCl_2 + CaCO_3\downarrow + 4NH_4OH\uparrow.$$

Для смещения равновесия вправо реакцию проводят при нагревании до 70–80 °С и под вакуумом; аммиак при этом удаляется в газообразном состоянии. Хлористый магний подвергается гидролизу, как и в солянокислом способе.

Химические способы обогащения позволяют получить не только чистый оксид магния, но и разнообразные композиционные материалы путем соосаждения с регулируемым соотношением компонентов, в том числе материалы на основе системы MgO–CaO. При химическом обогащении существует возможность регулировать способность оксида магния к спеканию. В экономическом отношении химические способы обогащения вполне эффективны.

Для повышения содержания MgO в периклазовом порошке применяют технологию термического обогащения исходного магнезитового сырья, сущность которого заключается в предварительном обжиге магнезита во вращающейся печи при температуре полного разложения магнезита (1000–1100 °С) по реакции

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$$

с получением каустического магнезита в виде дисперсного порошка, а доломит ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$) и кальцит ($CaCO_3$), разлагающиеся при более высокой температуре, остаются в исходном состоянии. Удаление неразложившихся карбонатов кальция и других соединений осуществляют путем классификации и последующего вторичного обжига дисперсного продукта (каустического магнезита) при более высоких

2 — 2047

температурах (1600–1700 °С). Химический состав порошков двойного обжига в сравнении с периклазовыми порошками по ГОСТ 10360 приведен в табл.1.2.

***Таблица 1.2.* Химический состав порошков, %**

Порошок	MgO	CaO	$CaO_{своб}$	SiO_2	$\Delta m_{прк}$
По ГОСТ 10360	88–92	2,5–4,0	1,5–2,1	2,0–4,0	<0,5
Двойного обжига	90–95	1,5–3,5	0,2–1,1	1,1–3,5	<0,5

1.2.2. Обогащение хромитовых руд

Хромитовые руды обогащают механическими (промывка, гравитация, флотация, магнитная и электростатическая сепарация), химическими и пирометаллургическими методами. Комбинированный гравитационно-флотационный метод обогащения позволяет получить концентрат следующего состава, мас., %: Cr_2O_3 56–57,2, SiO_2 2,5–3,0, CaO 0,5 при массовой доле Cr_2O_3 в хвостах 3–5 %. Флотацию хромитовой руды осуществляют анионными собирателями в щелочной среде в присутствии сульфитно-спиртовой барды с использованием до 70 % оборотной воды. Использование оборотной воды позволяет снизить на 25 % расход собирателя (таллового масла и керосина) и в 2 раза соды.

Исходную хромитовую руду подвергают измельчению до размера кусков не более 80 мм и классификации на фракции, мм: 80–10; 10–5; 5–0,5 и мельче 0,5. Крупные фракции хромитовых руд обогащают в тяжелых суспензиях, мелкие – в гидроциклонах и флотацией. Хромитовые руды Кемпирсайского месторождения обогащают гравитационно-флотационным методом по схеме, показанной на рис. 1.4.

1.2.3. Обогащение огнеупорных глин и каолинов

Большое содержание кварца, а также железистых минералов и других примесей снижает качество огнеупорных глин и каолинов, что вызывает в некоторых случаях необходимость их обогащения. Для обогащения применяют мокрый, сухой, электромагнитный, комбинированный (сухой и мокрый), электрофорезный и другие способы. Мокрое обогащение, или отмучивание[1], основано на различной скорости

[1] Обогащение путем отмучивания можно организовать в летнее время при добыче глин гидравлическим методом непосредственно в карьере.

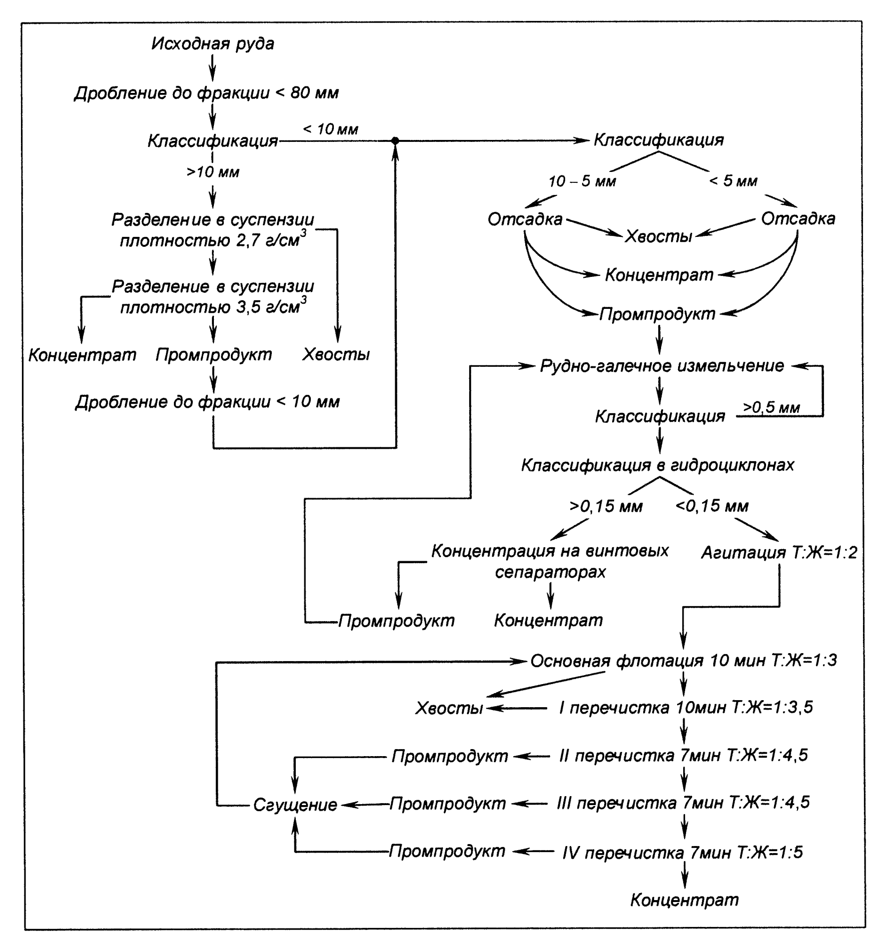


Рис. 1.4. Схема обогащения хромитовой руды

осаждения частиц различных массы и размеров из взвеси под действием силы тяжести. Этот метод в настоящее время широко применяют для обогащения первичного каолина. Метод состоит из следующих операций: размола, отделения песка путем его осаждения, коагуляции суспензии, обезвоживания, сушки коржей. Извлечение каолина в концентрат составляет 92–95 %.

Помол каолинов производят мокрым способом, используя воду, подогретую до 35–40 °С, и добавляя в нее электролит (жидкое стекло или соду) для увеличения концентрации суспензии до плотности 1,15–

1,17 г/см³. Примеси фракции крупнее 0,005 мм отделяют на механических классификаторах спирального, реечного и чашевого типов и обезвоживают на фильтр-прессах. С этой целью на фильтр-пресс насосом под давлением 0,490–0,588 МПа подают каолиновую суспензию влажностью 85–90 %. Коржи после фильтр-пресса имеют влажность 33–35 %. Сушат коржи в туннельных сушилках при 140 °С в течение 20–24 ч до остаточной влажности 15–17 %. Существенный недостаток мокрого способа обогащения – большая трудоемкость его основных операций (отмучивания, фильтрации), осуществляемых в аппаратах периодического действия. Примеси фракции мельче 0,005 мм можно отделить осадительной центрифугой непрерывного действия. Для отделения примесей крупнее 0,010 мм может быть применен гидроциклон, по конструкции и принципу действия аналогичный воздушным циклонам, широко используемым в промышленной практике для улавливания пыли.

Пульпу в гидроциклон подают по касательной под давлением 0,098–0,197 МПа. Под действием центробежных сил взвешенные твердые частицы материала отбрасываются к стенкам циклона и постепенно перемещаются к разгрузочному отверстию для песка. Более тонкие частицы, не выпадающие в осадок под действием центробежных сил, остаются во взвешенном состоянии и выносятся из гидроциклона вместе со сливом. В гидроциклон так же, как и в центрифугу, подается значительно более плотная взвесь, чем при отмучивании, поэтому взвесь из гидроциклона или центрифуги в виде шлама может быть направлена непосредственно во вращающуюся печь для обжига на шамот или шлам может быть высушен в распылительных башенных сушилках. В каолинах большая часть примесей легко удаляется путем обогащения, так что содержание каолинита в них может быть доведено до 95–98 %; глины трудно поддаются обогащению.

***Таблица 1.3.* Результаты обогащения латненской глины ЛТ2ПК в гидроциклоне**

Суспензия	Массовая доля, %			Огнеупорность, °С
	$Al_2O_3 + TiO_2$	SiO_2	Fe_2O_3	
Исходная	23,08	72,75	0,87	1670
Обогащенная	34,51	60,96	1,07	1730
Нижний слив	5,28	91,36	0,3	–

Механические примеси песка, пирита и другие примеси целесообразно отделять от глины при добыче гидроспособом. По этому способу глину на карьере размывают водой под большим давлением. Из получающейся суспензии влажностью 65–70 % примеси выпадают, а отстоявшуюся глину экскаватором направляют в производство.

При обогащении полукислых глин в гидроциклонах глины по содержанию глинозема получаются основными (табл. 1.3). Это особенно важно, так как значительную часть запасов огнеупорных глин составляют полукислые.

Сущность *сухого обогащения* состоит в том, что каолин высушивают до содержания 3–5 % влаги, а затем подвергают избирательному дроблению (дезинтеграции) и воздушной сепарации. Вследствие более легкой по сравнению с примесями истираемости каолин после дробления представлен мелкими частицами, легко уносимыми воздушными потоками, так как тяжелые (крупные) примеси потоком не увлекаются. Извлечение каолина составляет 78,5–80,6 %. Способ сухого обогащения может оказаться наиболее эффективным при обработке каолинов, содержащих крупнозернистые примеси размерами 0,06–0,08 мм. Отходы, получаемые при обогащении (хвосты), можно использовать для отощения пластичных или полусухих масс вместо шамота при производстве полукислых огнеупоров.

Электромагнитное обогащение одновременно с воздушной сепарацией применяется в том случае, если глины содержат такие примеси, как гематит, магнетит и сидерит. Для выделения железистых примесей с низкой магнитной реакцией может оказаться необходимым предварительный восстановительный (пирит, маркезит) или окислительный (сидерит) обжиг глины.

1.2.4. Обогащение кварцитов

Для производства динасовых изделий требуется кремнеземистый материал, содержащий 97,0–98,5 % SiO_2 (ГОСТ 9854). Минеральные примеси – мусковит, хлорит, гематит, глинистые и сланцевые компоненты – снижают качество кварцита. Химический состав кварцитов улучшают промыванием на грохотах; при этом удаляются глинистые и некоторые другие примеси. Обогащению подвергают кварцит класса менее 100 мм. В результате промывания примеси и мелкий кварцит класса менее 5 мм отводятся в шлам, а разделенный на классы 5–45 и 45–100 мм отмытый кварцит влажностью 2,5 % поступает в дробильно-помольное отделение основного производства.

1.3. Измельчение и разделение по крупности

1.3.1. Характеристика и физико-химические свойства исходных зернистых материалов

Зернистым материалом называют дисперсную систему, в которой отдельные твердые частицы (зерна) соприкасаются между собой по незначительной части поверхности. Тем не менее зернистые материалы образуют тела. В свободном состоянии они под действием силы тяжести имеют форму конуса.

Свойства зернистых материалов характеризуются следующими показателями: размером и формой частиц, гранулометрическим составом, насыпной плотностью, углом естественного откоса, пористостью, распыляемостью, слеживаемостью, гигроскопичностью, теплопроводностью и электрической проводимостью, реакционной способностью (активностью) и т. п. Следует отметить, что физико-механические и физико-химические свойства зернистых материалов изучены слабо; в настоящее время к группе тел с неполным контактом между частицами можно с гораздо большим основанием, чем к коллоидам, применять термин Оствальда «мир обойденных величин».

Средний размер зерен и гранулометрический состав. Частицы (порошинки) в большинстве случаев имеют неправильную геометрическую форму и их размеры не могут быть точно определены путем непосредственных измерений в различных направлениях.

Для характеристики размера и одновременно формы одной частицы принято понятие эквивалентного диаметра $d_э$, равного среднеарифметическому или среднегеометрическому трех размеров. Гранулометрический состав полидисперсного материала характеризуют рядом распределения значений d_i: $d_1, d_2, ..., d_n$ и соответствующими им вероятностями $P_1, P_2, P_3, ..., P_n$ или частотами n_1 n_2, n_3, ..., n. Определение всего ряда значений d_i при большом отношении d_{max}/d_{min} вызывает затруднения, поэтому этот ряд заменяют дискретным рядом классов (фракцией) значений x_i. В класс включают группу значений d_i, лежащих в пределах d_1–d_2, которые в новом ряду представляют одно среднеарифметическое значение фракции $x_i = (d_1 + d_2)/2$. Число фракций по практическим соображениям принимают в пределах 5–20. Максимальный и минимальный размеры частиц фракции определяют по размерам отверстий стандартных сит.

Проход через сито обозначают буквой D, а остаток – R[1], очевидно, что $D + R = 1$. Размер фракции обычно выражают массовой или

[1] Обозначения D и R соответствуют начальным буквам немецких терминов Durchgang (проход) и Ruckstand (остаток).

объемной долей, в процентах от общего количества анализируемой пробы, причем вместо подсчета числа частиц, попавших в данную фракцию, определяют их суммарный объем или массу. С учетом этого средневзвешенное значение диаметра частиц в пробе полидисперсного зернистого порошка выражается следующей формулой:

$$\bar{x} = \bar{x}_1 \frac{G_1}{G} + \bar{x}_2 \frac{G_2}{G} + ... + \bar{x}_k \frac{G_k}{G} = \sum_{i=1}^{k} \bar{x}_i \frac{G_i}{G} = \sum_{i=1}^{k} \bar{x}_i \frac{G_i}{100}, \quad (1.1)$$

где $x_1, x_2, ..., x_k$ – среднее значение диаметра частиц первой, второй и k-й фракции соответственно; $G_1, G_2, ..., G_k$ – масса частиц первой, второй и k-й фракции соответственно; G – масса анализируемой пробы ($G = G_1 + G_2 + ,..., + G_k$); G_i – массовая доля частиц k-й фракции в пробе, %; k – число фракций.

Размер частиц всех форм условно принимают по размеру отверстия сита, через которое просеивают порошки.

С помощью сит, однако, нельзя выделить частицы одного определенного размера. Например, если просеять порошок через сито с отверстиями размером 0,06 мм, то на сите останутся все частицы крупнее 0,06 мм. Если затем взять сито с отверстиями размером 0,075 мм и просеять остаток, полученный при просеве на предыдущем сите, то на сите останутся частицы крупнее 0,075 мм, а пройдут частицы размером от 0,06 до 0,075 мм. Таким образом, с помощью сита выделяют порошок, частицы которого имеют известные верхний и нижний пределы крупности. Такой порошок называют фракцией. В рассмотренном примере была выделена фракция 0,06–0,075 мм.

Иногда фракцию характеризуют одним только верхним или нижним размером крупности частиц; например, фракция крупнее 0,22 мм или фракция мельче 1,0 мм. Содержание в порошке различных фракций (крупных, средних и мелких) называют зерновым, или гранулометрическим составом.

Среднее значение размера частиц далеко не полностью характеризует крупность порошка. Дополнительными характеристиками являются модальное и медиальное значения размеров. Эти значения находят из графиков функций распределения $D(x)$ массы материала по диаметрам частиц или функции $R(x)$. Функция $D(x)$ равна отношению, %, массы всех частиц, диаметр которых меньше данного x, к общей массе материала. Функция $R(x)$ определяется как отношение, %, массовой доли всех частиц, диаметр которых больше данного x, к общей массе материала. Функции $D(x)$ или $R(x)$ являются нарастающими, их называют кумулятивными. Для графического изображения функций $D(x)$ или $R(x)$ по оси абсцисс откладывают в выбранном масштабе

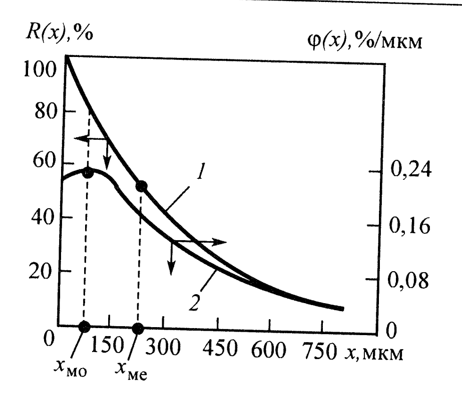


Рис. 1.5. Кривые распределения (*1*) и плотности распределения $\varphi(x)$ (*2*) при измельчении материалов

(равномерном или неравномерном) значения диаметра частиц x, а по оси ординат – массовую долю всех частиц, диаметр которых меньше или больше x. Общий вид распределения показан на рис. 1.5. Значение x, при котором $D(x) = R(x) = 50$ %, называют медианным диаметром частиц $x_{ме}(x_{50})$. Функция распределения $D(x)$ величины x является непрерывной монотонной, всюду дифференцируемой и обладающей свойствами производной. Это значит, что существует функция $\varphi(x)$, которая может быть получена путем дифференцирования функции распределения $D(x)$. Таким образом,

$$\int_{x_{min}}^{x_{max}} \varphi(x)dx = D(x_{max}) - D(x_{min}). \qquad (1.2)$$

Функцию $\varphi(x)$ называют нормированной на 100 % плотностью распределения массы материала по диаметрам частиц, или нормированной на 100 % дифференциальной функцией распределения, а функцию $D(x)$, или $R(x)$ в соответствии с формулой (1.2), называют интегральной функцией распределения. По интегральной кривой распределения можно установить, какое количество частиц (массовая доля, процент) в порошке имеет размеры от x_{min} до x_i; численно оно равно площади, ограниченной сверху кривой $D(x)$, с боков – ординатами точек x_{min} и x_i, а снизу (по оси абсцисс) – интервалом значений $\Delta x = x_i - x_{min}$.

График плотности распределения (см. рис. 1.5) строят в координатах: по оси абсцисс – размер частиц x, а по оси ординат $\varphi(x) = dR(x)/dx$, т. е. массовую долю классов в пробе, или так называемые частные остатки R, %. Максимальное значение функции плотности соответствует максимальному значению размера частиц $x_{мо}$. Средний статистический размер частиц рассчитывают по формуле $\bar{x} = x_{ме}\exp(\sigma/2)^2$, где σ^2 – дисперсия. В порошках, полученных при измельчении в какой-либо одной мельнице, $x_{мо} < x_{ме} < \bar{x}$.

Для аналитического описания кривых распределения и плотности распределения однокомпонентных измельченных материалов предло-

жены различные теоретические и эмпирические формулы, например формулы Колмогорова, Розина и др.

Классификация зернистых материалов по крупности. В зависимости от размера частиц (d_{max}, мм) зернистые материалы подразделяют на кусковые (d_{max}>10 мм), крупнозернистые (d_{max} = = 2÷10 мм), мелкозернистые (d_{max} = 0,5÷2 мм), порошкообразные (d_{max} = 0,05÷0,5 мм) и пылевидные (d_{max}<0,05 мм).

Насыпная плотность. Насыпной плотностью $\rho_{нас}$ называют массу материала, находящуюся в единице занимаемого объема. Различают насыпную плотность после утряхивания (вибрации) $\rho_{нас}^{max}$ и в движении $\rho_{нас}^{min}$. Отношение $\rho_{нас}^{max}/\rho_{нас}^{min}$ для некоторых материалов достигает величины 1,52. Насыпная плотность, как правило, уменьшается по мере измельчения частиц.

Безразмерную величину, характеризующую объемную долю в системе, занятую минеральной частью (твердой фазой), численно равную отношению насыпной плотности к истинной плотности $\rho_{тв}$ твердой фазы, называют относительной плотностью, или коэффициентом упаковки $K_{тв}$:

$$K_{тв} = \rho_{нас}(1 - W)/\rho_{тв}, \qquad (1.3)$$

где W – влажность в долях единицы.

Общая пористость $П_{общ}$ порошка (учтены открытые и закрытые поры), %, будет равна

$$П_{общ} = 100(1 - K_{тв}). \qquad (1.4)$$

Форма частиц и удельная поверхность порошков. Частицы по форме подразделяют на три основных вида: а) волокнистые или игольчатые частицы, длина которых значительно превышает размеры по другим направлениям; б) плоские частицы (пластинки, листочки, таблички), длина и ширина которых во много раз больше их толщины; в) изометричные, окатанные, с примерно одинаковыми размерами по всем измерениям. Все частицы независимо от формы имеют на своих поверхностях многочисленные выступы и углубления, которые сильно увеличивают их внешнюю поверхность.

Для характеристики формы частиц применяют несколько показателей. Степень отклонения формы реальных частиц от эквивалентной сферы характеризуется фактором формы ψ_d, который представляет собой отношение диаметра вписанной сферы к диаметру сферы, описанной вокруг частицы. Форма частиц и пористость монофракционного порошка находятся в следующей зависимости:

Фактор формы ψ_d	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0 (шар)
Пористость $П_{общ}$	0,50	0,38	0,30	0,33	0,4

Минимум пористости наблюдается при $\psi_0 = 0,6$.

Объемный коэффициент формы α_V и поверхностный коэффициент формы α_s связывают объем и поверхность частиц с их средним диаметром и выражаются уравнениями

$$\left.\begin{aligned} V_ч &= \alpha_V \bar{d}^3, \\ S_ч &= \alpha_S \bar{d}^2. \end{aligned}\right\}$$

Для сферических частиц $a_s = \pi$, $a_V = \pi/6$. Отношение $a_s / a_V = \psi_x$ называют коэффициентом формы Хейвуда, который для сферических частиц равен 6 и увеличивается по мере отклонения формы частиц от сферы. Кроме приведенных показателей, форма частиц характеризуется также коэффициентами изотермичности, сферичности, угловатости и т. п.

Удельная поверхность зернистых материалов. Если условно предположить, что все частицы имеют одинаковый размер и форму шара или куба, то удельная поверхность порошка S, см^2/см^3, выражается формулой

$$S = \frac{nS_в}{nV_в} = \frac{n\pi d_{ср}^2}{\alpha\pi d_{ср}^3} = \frac{6}{d_{ср}}, \quad (1.5)$$

где n – число частиц в единице объема; $S_в$ и $V_в$ – соответственно внешняя поверхность и объем частицы, имеющей размер d.

Для частиц, полученных измельчением, отношение поверхности к объему частиц не равно 6 и в формулу (1.5) вводят фактор формы β:

$$S = 6\beta/d_{ср}. \quad (1.6)$$

Значения фактора формы для некоторых материалов: пыль 2,28, стекло 1,9, слюда 9,27, уголь 2,2; кварц 1,43.

Значения общей поверхности тела при различной степени измельчения приведены ниже:

Длина ребра куба, см	1	$1\cdot10^{-1}$	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-7}$
Общая удельная поверхность кубов, см^2/см^3 . ..	6	$6\cdot10$	$6\cdot10^2$	$6\cdot10^3$	$6\cdot10^4$	$6\cdot10^5$	$6\cdot10^6$	$6\cdot10^7$

Удельная поверхность S_g порошка, содержащегося в 1 г вещества, см^2/г, выражается формулой

$$S_g = 6/(d\rho), \quad (1.7)$$

где ρ – плотность вещества.

Угол естественного откоса. Углом естественного откоса φ называют внутренний угол конуса, образуемый линией естественного откоса с горизонтальной плоскостью. Значение угла естественного откоса зависит от сил трения, возникающих при перемещении частиц относительно друг друга, и сил сцепления между ними. С уменьшением размера частиц и с увеличением сил сцепления (аутогезии) угол естественного откоса увеличивается. Тангенс угла естественного откоса у хорошо сыпучих материалов равен коэффициенту внутреннего трения $\mu = \mathrm{tg}\,\varphi$. В связанных сыпучих материалах угол естественного откоса больше угла внутреннего трения.

Расстояние между поверхностями частиц в порошке. При пористости порошка более 25 % в соприкасающихся порошинках на каждую частицу приходится одна пора. Объем собственно частиц в единице объема порошковой массы составляет $1 - V_{св} = n\pi d_ч^3/6$, а объем пустот $1 - V_{св} = n\pi d_n^3/6$, где n – число шарообразных частиц средним диаметром $d_ч$ и равное им число пор средним диаметром $d_п$;$V_{св}$ – объем пор.

Из приведенных равенств вытекает, что средний диаметр единичной поры $d_п$, или, иначе говоря, среднее расстояние l между частицами

$$l = d_п = d_ч[V_{св}/(1 - V_{св})]^{1/3}. \quad (1.8)$$

Далее, обозначив кажущуюся плотность вещества ρ_V и насыпную плотность порошка $\rho_{нас}$, будем иметь $(1-V_{св}) = \rho_{нас}$, откуда $(1- V_{св}) = \rho_{нас}/\rho_V$; $V_{св} = 1 - \rho_{нас}/\rho_V$. Подставляя последнее выражение в уравнение (1.8), получим

$$l = d_ч = d[(\rho_V - \rho_{нас})/\rho_{нас}]^{1/3}. \quad (1.9)$$

Уравнение (1.9), справедливое для шарообразных частиц, с достаточной для практических целей точностью выражает среднее расстояние между поверхностями соседних частиц мелкозернистой массы при почти любой их форме. В приближенных расчетах вместо ρ_V в формулу (1.9) можно подставлять $\rho_{тв}$ – плотность вещества. Расчеты расстояний между частицами в порошках некоторых материалов приведены в табл. 1.4. Как видно из табл. 1.4, $l \approx (1,2–1,5)\ d_{ср}$.

Таблица 1.4. Характеристика кристаллических мелкозернистых веществ (по Будникову и Гинстлингу)

Вещество	Фракция, мм	$\bar{d}$,мм	$\rho_{тв}$, г/см³	$\dot{\rho}_{нас}$, г/см³	$П_{общ}$, %, по формуле (1.4)	l, мм, по формуле (1.9)
Al_2O_3	0,120–0,088 0,088–0,060 0,35–0,27	0,095 0,072 0,306	3,99	0,998 1,000 1,420	75,40 75,30 46,50	0,14 0,10 0,29
SiO_2	0,120–0,088 0,35–0,27	0,950 0,306	2,65	1,400 0,204	47,20 94,09	0,09 0,77
MgO	0,135–0,120	0,127	3,45	0,188	94,56	0,33

Поверхность контакта между частицами. Контактом соприкасающихся сфер считается поверхность сегмента, высота которого равна радиусу действия молекулярных сил (радиусу захвата), т. е. $h = 10^{-8}$ см. Поверхность контакта равна $2\pi R \cdot 10^{-8}$ см². Отношение поверхности одного контакта к поверхности сферы составляет $10^{-8}/2R$, или $10^{-6}/2R$ %. В табл. 1.5 приведены значения поверхности контакта.

Поверхность реальных частиц в сотни и тысячи раз превышает поверхность, вычисленную для сферических частиц. Однако шероховатость реальных частиц затрудняет контакт между частицами, поэтому в приближенных расчетах порядок величин поверхности контакта, приведенных в табл.1.5, можно считать тождественным и для реальных неуплотненных порошков. При уплотнении монофракционного порошка координационное число K (число точек контакта) увеличивается.

Таблица 1.5. Значения поверхности контакта между частицами в 1 см³ монофракционного порошка при $П$ = 50 %, K = 6 и различных размерах частиц

Диаметр частицы, см	Объем частицы, см³	Поверхность частицы, см²	Число частиц в 1 см³ порошка	Поверхность частиц в 1 см³ порошка, см²	Примерная поверхность контакта между частицами в 1 см³ порошка, см²
1 $1\cdot10^{-1}$ $1\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-3}$	$5{,}23\cdot10^{-1}$ $5{,}23\cdot10^{-4}$ $5{,}23\cdot10^{-7}$ $6{,}54\cdot10^{-8}$	3,14 $3{,}14\cdot10^{-2}$ $3{,}14\cdot10^{-4}$ $7{,}84\cdot10^{-5}$	1 $9{,}56\cdot10^{2}$ $9{,}56\cdot10^{5}$ $7{,}64\cdot10^{6}$	3,14 3,10 $3\cdot10^{2}$ $6\cdot10^{2}$	$3{,}6\cdot10^{-7}$ $3{,}6\cdot10^{-5}$ $3{,}0\cdot10^{-4}$ $6{,}0\cdot10^{-4}$

Для монофракционных структур связь между K и пористостью $П$ приведена в табл. 1.6.

Таблица 1.6. Связь между K и $П$ монофракционных структур с различной упаковкой частиц

Показатели	Упаковка				
	тетраэдрическая	октаэдрическая	объемно-центрированная	тетрагональная	кубооктаэдрическая
$П$, % K	66 4	48 6	32 8	30 10	26 12

Связь пористости (в долях единицы) с координационным числом выражается статистическим соотношением $П = 2{,}62/K$. В полифракционных порошках это соотношение имеет вид

$$П = 1{,}07 - 0{,}12K + 0{,}004K^2. \qquad (1.10)$$

Формула справедлива при пористости от 80–25 %; при дальнейшем уменьшении пористости число контактов можно считать постоянным.

В продуктах помола крупные частицы не образуют жесткого каркаса (их намного меньше, чем мелких фракций). В этом случае структура порошка может моделироваться как пространственная сетка прямолинейных цепочек из сферических частиц. Цепочки вытянуты в трех взаимно перпендикулярных направлениях и пересекаются друг с другом, образуя узловые частицы. Структура характеризуется параметром m – числом частиц в одном звене цепочки между двумя узлами. Этот параметр может быть рассчитан из уравнения

$$K_{тв} = (\pi/6m^3)(3m - 2), \qquad (1.11)$$

где $K_{тв}$ – коэффициент упаковки, определяемый по формуле (1.3).

Аутогезия порошков. Аутогезией называют взаимодействие частиц порошка, приводящее к слипанию. Связь между соприкасающимися частицами, препятствующая их разделению, обусловливается силами различной природы. Молекулярные силы – силы Ван-дер-Ваальса – могут достигать 0,01–0,1 мкН; они проявляются главным образом в сухих неуплотненных порошках. Когезионные силы возникают при контакте свежеобразованных поверхностей под влиянием внешних усилий или при образовании мостиков твердых веществ между частицами в результате спекания, кристаллизации и других физико-химических превращений в зоне контакта. Значение этих сил может изменяться от 0,01 до 100 мкН. Силы электрического взаимодействия подразделяют на кулоновские и электростатические, обусловленные разностью потенциалов соприкасающихся частиц. Значения этих сил занимают промежуточное положение между ван-дер-ваальсовыми и когезионными силами. Капиллярные силы проявляются

в зависимости от количества влаги. При частичном заполнении жидкостью пор между частицами сыпучий материал испытывает действие капиллярного давления, стремящегося удержать частицы вместе. Значение капиллярных сил зависит от кривизны менисков и в тонкодисперсном порошке близко к значению сил когезии. Силы механического зацепления проявляются главным образом при действии на порошок внешних нагрузок.

Роль аутогезии заключается в том, что она придает сыпучему материалу определенную прочность. С аутогезией (прочностью) порошка связаны также следующие технологические свойства: слеживаемость при хранении, текучесть по питателям, измельчаемость, способность к расфракционированию, смешению, формованию, сушке, спеканию и т. п. Аутогезия порошков в технологических процессах может оказывать как положительное, так и отрицательное действие. Так, в процессах гранулирования и прессования ее действие положительно, а при хранении и транспортировке порошков – отрицательно.

1.3.2. Измельчение

Сырье для производства огнеупоров поступает на заводы в виде кусков разных формы и размеров. Измельчение крупных и средних кусков называют дроблением, а мелких – помолом. Машины для измельчения называют дробилками и мельницами.

Степенью измельчения n называют отношение поперечного размера D наиболее крупных кусков до измельчения к поперечному размеру d наиболее крупных кусков после измельчения, или

$$n = D/d. \qquad (1.12)$$

Более точно под степенью измельчения следует понимать отношение диаметра $D_{ср}$ средневзвешенного исходного продукта к диаметру $d_{ср}$ средневзвешенного дробленого продукта. Поскольку при разной степени измельчения возникают различные условия процесса, то требуются и различные машины для измельчения. Измельчение рационально проводить по стадиям (табл. 1.7).

***Таблица 1.7.* Результаты измельчения материала по стадиям**

Показатель	Стадия измельчения			
	крупное дробление	среднее дробление	средний помол	тонкий помол
Размер кусков, мм Степень измельчения	1000–100 10	150–10 15	10–0,1 30–100	0,1 100

Дробление и помол производят путем раздавливания, удара, изгиба, истирания, раскалывания, разрезания или сочетания этих способов. Для прочных и хрупких материалов при крупном и среднем дроблении более эффективны раздавливание, изгиб, удар и раскалывание, для вязких, влажных материалов типа глины эффективно разрезание. Для прочных и хрупких материалов при тонком помоле эффективен удар в сочетании с истиранием и истирание; для мягких и вязких материалов (глины) – удар.

С точки зрения классической теории прочности и физико-химической механики разрушения хрупких тел под влиянием внешних сил разрушению предшествует процесс накопления упругой энергии в теле. При разрушении накопленная энергия расходуется на создание новых поверхностей раздела, трение и нагрев материала, аморфизацию поверхностных слоев тонкоизмельченных частиц, взаимодействие тонких частиц между собой и с окружающей средой (механохимические процессы) и другие явления. Сам процесс измельчения идет последовательно: сначала происходит измельчение на крупные куски, затем из крупных кусков получаются более мелкие и т. д. Работа A, затрачиваемая на измельчение материала при крупном и среднем дроблении, равна

$$A = Ff/2, \qquad (1.13)$$

где F – сила, деформирующая материал; f – деформация. Величина F зависит от прочности материала и определяется выражением

$$F = \sigma_р S, \qquad (1.14)$$

где $\sigma_р$ – предел прочности материала при разрушении (сжатии); S – площадь поперечного сечения куска материала.

Согласно теории упругости деформация f при сжатии

$$f = FL/(SE), \qquad (1.15)$$

где F – сила, деформирующая материал; L – длина куска материала; S – площадь поперечного сечения; E – модуль упругости.

Подставляя значения F и f из выражений (1.14) и (1.15) в формулу (1.13), получим

$$A = \sigma_р^2 SL/(2E) = \sigma_р^2 V/(2E) = K_K V, \qquad (1.16)$$

где V – объем куска дробленого материала. Значения $\sigma_р^2$ и E для данного материала постоянны, поэтому $\sigma_р^2/(2E) = K_К$ (постоянная Кика). Таким образом, работа измельчения (дробления) пропорциональна объему измельчаемого материала. Уравнение (1.16) известно как закон Кирпичева – Кика.

При тонком измельчении затрачиваемая работа, согласно уравнению Риттингера, пропорциональна вновь полученной поверхности:

$$A = K_P \Delta S. \quad (1.17)$$

Константа уравнения K_P (постоянная Риттингера) учитывает затраты энергии как на создание новых поверхностей (если не учитывать потери на тепло, то эти затраты равны суммарной поверхностной энергии частиц), так и на аморфизацию приповерхностного слоя. Исследованиями установлено, что затраты на аморфизацию в некоторых случаях на порядок больше поверхностной энергии. При этом толщину слоя аморфизации принимают равной глубине слоя пластических деформаций. В этих случаях уравнение Риттингера отражает в основном расход энергии на предельное пластическое деформирование частиц при их разрушении.

Вновь образованную поверхность в единице объема можно выразить как $\Delta S = l/d_2 - 1/d_1$, где d_1 и d_2 – размер исходных и измельченных частиц. Отношение $d_1/d_2 = n$ есть степень измельчения. При принятых обозначениях уравнение Риттингера примет вид

$$A = K_P(n - l)/d_1. \quad (1.18)$$

Если $n >> 1$, то для данного материала затраты на измельчение пропорциональны степени измельчения.

С позиций физико-химической механики (по Ребиндеру) работа разрушения слагается из затрат на образование свободной поверхностной энергии вновь образовавшейся поверхности, работы упругих и пластических деформаций в объеме тела и зависит от внешней среды при измельчении

$$A = \gamma_1 \Delta S + k\Delta V, \quad (1.19)$$

где γ_1 – удельная поверхностная энергия твердого тела; k – константа.

Среда при мокром помоле может влиять на вязкость суспензии, агломерацию и объемное распределение частиц в помольной среде.

Образование в измельченном материале аморфизированного слоя, называемого слоем Бэйльби, объясняется пластическими (необратимыми) деформациями частиц при измельчении. Толщина слоя зависит от природы измельчаемого материала, условий измельчения (сухое или мокрое), длительности измельчения и колеблется от 2 нм до 0,15 мкм. Аморфный слой Бэйльби обладает свойствами, резко отличающимися от свойств всего материала. В одних случаях слой Бэйльби приобретает повышенную твердость и плотность; видимо, в этом случае происходят процессы, аналогичные наклепу. В других случаях плотность аморфизированного слоя снижается. Соответственно этим изменениям наблюдается и различная химическая активность аморфизированного слоя, так что не всякий материал тем более активен, чем более длительное время он подвергался измельчению. Способность огнеупорных материалов к образованию аморфизированного слоя и свойства этого слоя в настоящее время мало изучены.

При длительном и тонком измельчении глин наблюдается изменение морфологии в результате агломерации (возникновения новых форм зерен) и аморфизации как следствие постоянной деформации кристаллической решетки поверхностных слоев глинистых минералов. Получению зерен изометричной формы способствуют более тонкое длительное измельчение при низких нагрузках и применение для помола однородного по гранулометрическому составу исходного порошка.

Достижение предельно тонкого измельчения может быть получено в ряде случаев применением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Действие ПАВ основано на эффекте адсорбционного понижения прочности, впервые установленного Ребиндером. При помоле материалов в присутствии понизителей твердости происходят одновременно два процесса. ПАВ проникают в микрощели поверхностного слоя материала, при этом они уменьшают удельную поверхностную энергию твердого тела и, следовательно, снижают его прочность и создают градиент поверхностной энергии, являющийся движущей силой втягивания адсорбционных слоев в микрощели (зону предразрушения). Тончайшие пленки жидкости в зоне предразрушения, обладая значительным избытком свободной энергии, оказывают расклинивающее давление на стенки микротрещин (по Дерягину); свободная энергия жидких пленок при этом уменьшается за счет увеличения (расклинивания) микротрещин (капиллярные явления 2-го рода). Введение ПАВ в мельницы влияет также на процесс агрегации тонких частиц и износ мелющих тел (увеличивается количество намолотого железа). Помимо понижения твердости ПАВ в процессе мокрого помола повышают устойчивость и текучесть взвесей твердых частиц в воде, позволяя тем самым уменьшать количество воды, необходимое для транспортирования суспензий. Адсорбционные эффекты специфичны: они зависят от минерального состава измельчаемого материала, состава и концентрации ПАВ, способов измельчения (сухой или мокрый) и введения ПАВ и др.

Для ускорения помола огнеупорных материалов оптимальный состав и концентрацию ПАВ устанавливают опытным путем. Например, для помола кварцитов и кварца в качестве понизителей прочности

эффективны водные растворы хлористых солей алюминия, натрия и магния и нафтеновое мыло с добавкой соды. Оптимальные концентрации: 0,02–0,1 % $AlCl_3$, 0,1–0,5 % NaCl, 0,25–0,5 % нафтенового мыла (+0,05 % Na_2CO_3). Для помола карбонатных пород лучшими понизителями прочности являются щелочные электролиты, в частности 0,05 %-ный едкий натр. Для глинистых пород понизителем прочности служат сода, жидкое стекло, лигнин, 0,25–0,50 %-ный хлористый натрий. Для интенсификации сухого помола технического глинозема наиболее эффективными добавками служат гидрофобные кремнийорганические жидкости типа ГКЖ. Гидрофобные ПАВ кроме понижения прочности препятствуют слипанию дисперсных частиц и налипанию их на мелющие шары. Массовая доля ПАВ обычно находится в пределах 0,02–0,2 % и строго индивидуальна для каждого материала и условий измельчения. Необходимость точного дозирования оптимального состава и количества ПАВ ограничивает применение понизителей прочности. Применение их при помоле огнеупорных материалов может дать результаты, аналогичные полученным при бурении твердых горных пород, когда проходка скважин с применением ПАВ ускоряется примерно в 2 раза.

Теории измельчения не позволяют рассчитывать необходимые затраты энергии на измельчение. Считают, что на процесс собственно измельчения в большинстве случаев расходуется менее 50 % энергии привода мельницы. Остальная энергия расходуется на образование аморфизированного слоя Бэйльби, внутреннее и внешнее трение, нагрев мелющих тел и т. п. Порошок, выходящий из мельниц, всегда бывает заметно нагретым, поэтому для предупреждения чрезмерного разогрева трубных мельниц их аспирируют.

В современных установках тонкого измельчения функции мелющих тел выполняет сам измельчаемый материал, транспортируемый сжатым воздухом (или водой). Это снижает затраты энергии на нагрев и исключает загрязнение материала мелющими телами. Пневматические измельчительные установки эффективнее широко распространенных шаровых и трубных мельниц.

Кинетика измельчения. Кинетику помола в шаровой мельнице периодического действия описывают уравнением

$$R_\tau = R_0 \exp(-k\tau), \qquad (1.20)$$

где R_τ – содержание крупной фракции через время τ от начала измельчения; R_0 – содержание крупной фракции в исходном материале; k – параметр, характеризующий относительную скорость измельчения (константа скорости измельчения).

Как следует из уравнения (1.20), измельчение значительно замедляется во времени, что подтверждается практикой. Снижение скорости измельчения объясняется понижением дефектности самого материала с уменьшением объема частиц и явлением демпфирования, т. е. смягчением удара мелющих тел все увеличивающимся слоем тонкого материала.

Значение константы скорости измельчения k коррелирует с некоторыми физическими свойствами измельчаемого материала. Более хрупкие материалы имеют большие константы скорости измельчения[1]. При очень длительном измельчении наступает предел, выше которого дисперсность не только не увеличивается, но даже может уменьшаться в результате очень плотной агрегации высокодисперсных частиц. Способность к агрегированию дисперсных частиц тем выше, чем больше твердость материала. Кинетика измельчения более 20 видов различных материалов (кварца, шлака, полевого шпата, кокса и др.) описывается уравнением вида $S_\tau = S_0 + S_\infty[l - \exp(k\tau)]$, где S_τ – поверхность порошка в момент времени τ; S_0 – исходная поверхность; S_∞ – максимально возможное значение поверхности порошка при $\tau \to \infty$; k – коэффициент, характеризующий измельчаемость порошка и численно равный величине, обратно пропорциональной времени прироста величины поверхности порошка до значения, равного 63,2 % величины максимально возможного прироста поверхности.

У некоторых материалов значительное ускорение процесса измельчения отмечается при мокром помоле (по сравнению с более распространенным сухим). Так, при получении высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла мокрым помолом в шаровых мельницах отмечено 3-, 5-кратное ускорение процесса помола по сравнению с сухим помолом в тех же мельницах. Эффект, достигаемый при этом, объясняется тем, что вода является одним из наиболее поверхностно-активных веществ по отношению к SiO_2. Кроме того, при этом достигается насыщение ненасыщенных связей измельчаемого материала (дезагрегация системы), что ограничивает агрегацию частиц.

Механохимические реакции. При тонком помоле карбонатов происходит их частичная декарбонизация. Например, карбонат железа разлагается на 20 %. Продукты декарбонизации реагируют с водой с образованием сложных кристаллогидратов, существенно влияющих на дальнейший процесс измельчения. После длительного измельчения каолинита температура его дегидратации снижается. При мокром

[1] Известно, что при низких температурах материалы становятся более хрупкими. Для облегчения помола твердых материалов путем перевода их в хрупкое состояние может применяться жидкий азот.

помоле дисперсная среда не остается инертной. Например, намол железа при мокром помоле больше, чем при сухом. При сверхтонком помоле в воде любых минералов интенсивно выделяется водород. Причинами этого явления могут быть различные химические реакции. Продолжительность мокрого помола и соотношение твердого вещества и жидкой фазы существенно влияют как на реологические свойства суспензий, так и на свойства изделий, полученных из суспензий. Механохимические процессы при помоле огнеупорных материалов изучены слабо.

Механические методы измельчения позволяют получать порошки размером до 100 нм и менее. Однако в некоторых случаях удается увеличить дисперсность материала за счет использования относительно небольших количеств добавок диспергаторов. В практике тонкого измельчения огнеупорных материалов его эффективность повышают добавлением к основному измельченному материалу такого же вещества, но с повышенной дефектностью. Например, при помоле периклазового порошка вводят каустический магнезит. Процесс измельчения в этом случае аналогичен процессу ускорения химической реакции под действием катализатора, т. е. адсорбции дефектного материала на поверхности измельчаемого порошка, понижению поверхностной энергии зерен основного порошка и ускорению измельчению.

Коэффициент размолоспособности. Способность материалов измельчаться оценивается сравнительным показателем – коэффициентом размолоспособности, определяемым опытным путем. Способность материалов размалываться зависит не только от их прочности и твердости, но и от их однородности, трещиноватости, вязкости, пластичности и других свойств. В табл. 1.8 приведены значения коэффициентов размолоспособности некоторых материалов.

Коэффициенты размолоспособности позволяют определять производительность помольных машин при помоле различных материалов. Например, при помоле известняка шаровая мельница дает производительность 15 т/ч. Эта же шаровая мельница при помоле извести будет иметь производительность 15·1,64:1,00 = 24,6 т/ч, где 1,64 и 1,00 – коэффициенты размолоспособности извести и известняка.

По способу помола мельницы классифицируют на мельницы сухого и мокрого помола.

По характеру работы различают два метода измельчения: по открытому циклу и замкнутому (рис. 1.6). Сущность помола по открытому циклу *I* заключается в том, что материал находится в мельнице до тех пор, пока его размеры частиц не будут соответствовать заданным. При помоле по замкнутому циклу *II* продукт, выходящий

Таблица 1.8. Коэффициенты размолоспособности некоторых материалов

Материал	Удельная производительность, т/(кВт·ч)	Коэффициент размолоспособности
Клинкер вращающихся печей:		
средней размалываемости	0,04	1,0
повышенной размалываемости	–	1,1
пониженной размалываемости	–	0,8–0,9
Кварцевый песок	–	0,6–0,7
Сухая глина	–	1,5–2,0
Известь	–	1,64
Каменный уголь	–	0,7–1,2
Семилукский шамот:		
доменный	0,03	0,75
ковшевый	0,03	0,76
рядовой	0,031	0,77
Аркалыкский шамот:		
высокоглиноземистый	0,016	0,4
основной	0,021	0,54
Боровичский шамот вращающихся печей:		
ковшевый	0,023	0,57
рядовой	0,026	0,66
Часовоярский шамот:		
ковшевый	0,031	0,76
рядовой	0,033	0,83
Богдановичский рядовой шамот	0,033	0,83
Суворовский рядовой шамот	0,035	0,89
Билимбаевский кварцит	0,04	1,01
Периклазовый порошок:		
из вращающихся печей	0,043	1,07
из шахтных печей	0,049	1,22
Известняк	–	1,00

из мельницы, разделяют на две части. Одну часть, состоящую из частиц крупнее заданного размера, непрерывно возвращают в мельницу для повторного измельчения, другую часть, соответствующую заданной тонине помола, выводят из цикла измельчения. Мельницу питают, загружая в нее свежий материал и возвращаемый. Замкнутый цикл отвечает основному требованию помола – не измельчать ничего лишнего. При работе по замкнутому циклу производительность всегда больше при меньшем расходе энергии на тонну продукта помола.

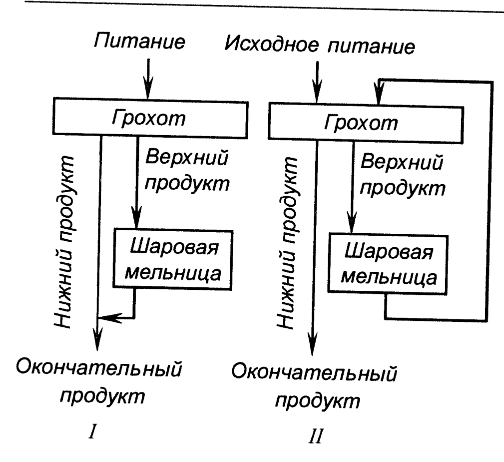


Рис. 1.6. Схемы помола

Замкнуть цикл можно, кроме описанного, другим способом – путем передачи материала из одной мельницы в другую с фракционированием после каждой мельницы или с фракционированием в конце последней мельницы. Эту схему помола называют стадийной. Стадийный помол приобретает особое значение для измельчения шихты, состоящей из компонентов, обладающих разной размолоспособностью. В этом случае в первой мельнице размалывают один более твердый компонент до некоторой крупности, а затем домалывают совместно с менее твердым компонентом во второй мельнице. Совместный помол шамота и глины целесообразно осуществлять по описанной схеме.

Графическое выражение зернового состава измельченного материала. По данным оперативного контроля зернового состава в цеховых лабораториях помольных цехов строят так называемые помольные характеристики. Помольная характеристика строится в координатах размер зерен, мм, – суммарный выход верхнего продукта, %. Под термином «суммарный выход верхнего продукта» понимают сумму всех фракций крупнее данного размера, выраженную в процентах.

В качестве примера на рис. 1.7 показана помольная характеристика работы шаровой мельницы с периферийной разгрузкой при помоле шамота, зерновой состав которого приведен в табл. 1.9. Обычно продукты помола контролируют по 2–3 характерным размерам порошка. Для этих точек на график по результатам

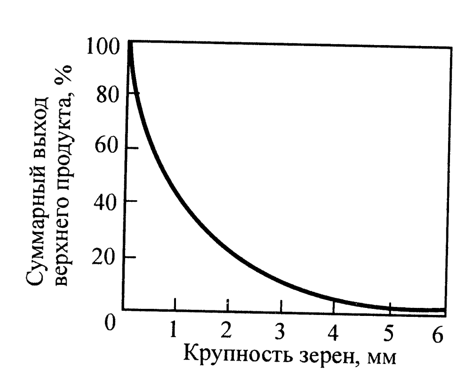


Рис. 1.7. Помольная характеристика, построенная по данным табл. 1.9

статистического контроля наносят критические значения и таким путем устанавливают пределы нормального технологического процесса, границы предупреждения и границы брака. Выпуклая кривая показывает относительное преобладание крупных фракций, вогнутая – преобладание мелких.

Таблица 1.9. **Зерновой состав продукта помола**

Фракция, мм	Средний размер фракции, мм	Количество фракции, %	Суммарный выход верхнего продукта, %
>5,25	–	4,0	4,0
5,25–2,8	4,03	8,3	12,3
2,8–1,7	2,25	10,2	22,5
1,7–0,54	1,12	36,6	59,0
0,54–0,20	0,37	18,2	77,2
0,20–0,00	0,1	22,8	100,0
	–	100,0	–

Помольная характеристика всегда представляет собой непрерывную кривую; это указывает на наличие определенной закономерности в процессе помола, которая выражается в том, что величина остатка на каком-либо одном сите влияет на величину остатка на другом сите и в целом на зерновой состав.

1.3.3. Классификация порошков

Классификацией (рассевом) зернистых полифракционных материалов называют разделение продукта помола на несколько фракций (классов) или выделение заданной фракции. Рассев производят на ситах (грохотах) и в воздушных сепараторах. Сита, применяемые в огнеупорной промышленности, преимущественно вибрационного действия с частотой вибрации 900–1500 колебаний в минуту и амплитудой 1–8 мм. В практике встречаются затруднения при просеивании молотой глины влажностью 10–12 %, так как частицы глины удерживаются на стенках ячейки сита капиллярными силами. Подогрев сит электрическим током до 40–100 °С снижает поверхностное натяжение воды, что обусловливает проход глиняной частицы через ячейку сита.

С технологической точки зрения главным вопросом рассева является качество классификации, оцениваемое степенью извлечения и эффективностью процесса классификации. Проход частицы через

отверстие сита определяется размерами частицы и отверстия[1], формой частицы и формой отверстия, толщиной сита, влиянием связей между частицами (в том числе аутогезионных), скоростью перемещения материала по ситу, толщиной его слоя и др. Наибольшую вероятность прохода имеют частицы, размер которых меньше 0,8 размера отверстия сита. Такие частицы называют легкими, а частицы с размером больше 0,8 размера отверстия сита – трудными. Пластинчатые частицы просеиваются хуже: они обладают способностью выноситься в верхние слои материала. Но не все легкие частицы успевают пройти через сито. Находясь в толще слоя материала, они как бы запутываются среди других частиц и не доходят до отверстий сита за время нахождения материала на сите.

При n полотен в одном сите число получающихся фракций будет составлять $n + 1$. Получение нескольких фракций достигается установкой нескольких полотен с отверстиями разных размеров. Обычно полотна располагают в порядке уменьшения размеров их отверстий, т. е. первым ставят полотно с наибольшими отверстиями, последним – с наименьшими. При этом первым из исходной смеси выделяется наиболее крупный класс, последним – самый мелкий. Такая схема рассева называется грохочением от крупного к мелкому. В отдельных случаях сита располагают в обратном порядке и тогда первыми выделяются мелкие классы, а последними – крупные. Такая схема называется грохочением от мелкого к крупному. Схемы грохочения от крупного к мелкому характеризуются меньшим износом сит, более высокой эффективностью грохочения по мелким классам из-за меньшей нагрузки на сита с малыми отверстиями, меньшим числом грохотов и компактностью установки.

С т е п е н ь ю и з в л е ч е н и я служит отношение количества данной фракции в нижнем продукте D к содержанию этой фракции в исходном материале $D_{исх}$:

$$\varepsilon = D/D_{исх}. \quad (1.21)$$

Определение эффективности классификации поясним на примере. На рис. 1.8 исходный состав порошка описывается кривой ABC. Предположим, что по технологическим соображениям этот материал необходимо разделить по крупности x_0, мм. Площадь графика, ограниченная кривой ABC и осями координат, соответствует в определенном масштабе общему количеству исходного материала. В идеальном

[1] В плетеных ситах размер отверстия сита считается по стороне квадратной ячейки.

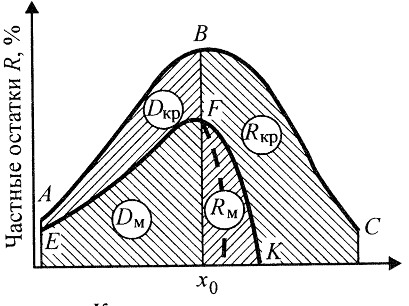


Рис. 1.8. Характеристика исходного материала и продукта классификации в частных остатках

случае разделение должно произойти по линии Bx_0. В реальном процессе разделение происходит не до конца, так как часть мелочи остается в верхнем продукте, а часть крупного материала попадает в нижний продукт (это возможно в результате прохода по диагонали ячейки или вследствие некоторой неисправности сит). При реальных условиях рассева предположим, что нижний продукт имеет фракционный состав, изображенный кривой EFK. Таким образом, в общем случае площадь графика разделится на четыре части: $D_м$ – количество мелочи, извлеченной в нижнем продукте; $D_{кр}$– количество мелочи, оставшейся в верхнем продукте; $R_м$– количество крупного материала, попавшего в нижний продукт; $R_{кр}$ – количество крупного материала, извлеченного в верхний продукт. Из рис. 1.8 следуют равенства

$$D_м + D_{кр} = D_{исх}, \; R_м + R_{кр} = R_{исх}. \quad (1.22)$$

Степень извлечения ε мелких фракций в нижнем продукте составит $D_м/D_{исх}$, а крупных фракций в верхнем продукте $R_{кр}/R_{исх}$. Извлечение крупного материала в нижнем продукте (загрязнение нижнего продукта) определится выражением $K_м = R_м/R_{исх}$, а мелкого материала в верхнем продукте (загрязнение верхнего продукта) $K_{кр} = D_м/D_{исх}$. Ни величина извлечения, ни величина загрязнения сами по себе еще не дают полного представления об изменении фракционного состава продуктов классификации по отношению к исходному, так как извлечение характеризует фракционный состав по одну сторону заданной границы разделения, а загрязнение – по другую. Лишь разность этих величин характеризует эффективность классификации.

Таким образом, эффективность классификации E с учетом извлечения нужной фракции и с учетом ее загрязнения выразится следующими уравнениями:

для нижнего продукта $$E_м = \varepsilon_м - K_м, \quad (1.23)$$

для верхнего продукта $$E_{кр} = \varepsilon_{кр} - K_{кр}. \quad (1.24)$$

Выражения (1.23) и (1.24) в равной мере определяют эффективность классификации: они равны.

Эффективность классификации обратна удельной производительности ситовых устройств, зависит от конструкции ситовых агрегатов, условий рассева, свойств материала и др. Оптимизация рассева представляет собой сложную техническую задачу. Эффективность классификации на механических ситах низка и составляет 60–70 %. В увеличении эффективности рассева заключается реальная возможность повышения качества огнеупоров. Более целесообразно применение воздушной сепарации, обладающей высокой эффективностью классификации.

Воздушная сепарация основана на способности твердых частиц витать в воздухе при определенной скорости воздушного потока $v_{вит}$ и выпадать из воздушного потока при более низкой скорости. Скорость витания определяется уравнением

$$v_{вит} = \sqrt{2G/(\xi f \rho_В)}, \qquad (1.25)$$

где G – масса частицы; ξ – коэффициент аэродинамического сопротивления; f – проекция поперечного сечения частицы на плоскость, нормальную движению потока; $\rho_в$– плотность воздушной среды.

Воздушные сепараторы работают под разрежением, что обусловливает обеспыливание помещений помольных цехов. Воздух, освобожденный от пыли, может быть использован для отопления некоторых помещений, так как не содержит вредных газов. Среди различных конструкций воздушных сепараторов наиболее простыми и эффективными являются многокаскадные сепараторы. Не приводя здесь описания их конструкции, отметим, что эти сепараторы настолько эффективны, что с ними не могут конкурировать никакие другие известные в настоящее время классификаторы. Они позволяют получать любую заданную точность разделения. На рис. 1.9 показана зависимость степени извлечения кварцитовых порошков (для условий Первоуральского динасового завода), полученная на 4-ступенчатом аппарате, в зависимости от скорости потока воздуха. Из рис. 1.9 следует, что

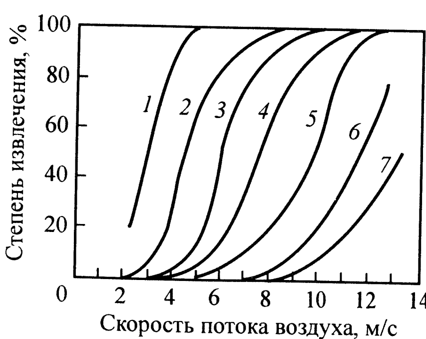


Рис. 1.9. Зависимость степени извлечения кварцитов от скорости потока воздуха для различных классов крупности, мм:
1 – 0,5–0,25; *2* – 1–0,5; *3* – 2–1; *4* – 3–2; *5* – 5–3; *6* – 7–5; *7* – 10–7

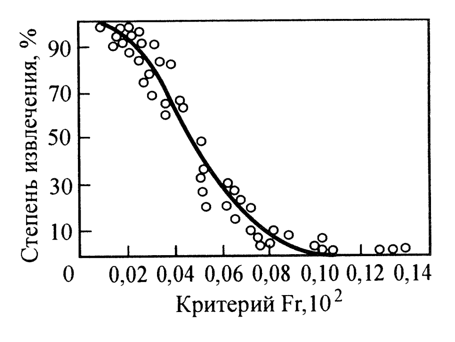


Рис. 1.10. Зависимость степени извлечения узких классов крупности от критерия Фруда

степень разделения зависит как от скорости воздушного потока, так и от размера частицы. Определяющим параметром процесса в этом случае, как оказалось, является безразмерный критерий Фруда Fr:

$$Fr = gd/\omega^2, \qquad (1.26)$$

где g – ускорение силы тяжести, равное 9,8 м/с²; d – размер частиц; ω – скорость потока воздуха.

На рис. 1.10 по данным рис. 1.9 построена зависимость степени извлечения от критерия Фруда. Графики, представленные на рис. 1.9, позволяют решать следующие технологические задачи. Задаваясь скоростью воздушного потока, можно определить гранулометрический состав извлекаемого продукта. Задаваясь той или иной степенью извлечения фракции определенной крупности, находят критерий Фруда, а по нему и размеру частиц фракции – необходимую скорость потока воздуха.

Применение каскадных классификаторов в огнеупорной промышленности позволяет выделять высокодисперсные фракции из продуктов грубого помола, составлять порошки заданного гранулометрического состава, в некоторых случаях извлекать нежелательные примеси, что открывает новые возможности в технологии огнеупоров.

1.3.4. Хранение порошков

Зернистые материалы хранят в бункерах. Бункера устанавливают для выполнения различных функций. Так называемые питательные бункера обеспечивают равномерное питание различных машин. Технологические бункера применяют для задерживания непрерывного потока материалов на определенное время, необходимое для протекания некоторых технологических процессов, например охлаждения, сушки, гидратации и т. п. Для создания готовых порошков на 2–3 смены, чтобы последующие технологические операции не зависели в течение этого времени от работы помольных машин, устанавливают бункера

запаса. Для больших количеств порошка применяют хранилища обычно цилиндрической формы большой высоты – силосные башни.

Истечение материала из бункеров является сложным процессом, имеющим существенное технологическое значение (рис. 1.11). При истечении материала из полностью заполненного бункера наблюдается четыре последовательных стадии:

1 – вначале выходит столб материала, расположенный непосредственно над выпускным отверстием по всей высоте бункера (см. рис. 1.11, *а*);

2 – затем приходят в движение верхние слои материала, расположенные в центральной части бункера, и в середине бункера образуется воронка (см. рис. 1.11, *б, в*);

3 – частицы материала, соприкасающиеся с наклонными стенками, приходят в движение только тогда, когда они оказываются на поверхности воронки, образовавшейся при истечении материала, и угол воронки становится несколько больше угла естественного откоса (см. рис. 1.11, *г*);

4 – в последнюю очередь вытекает материал, расположенный у стенок в нижней части (см. рис. 1.11, *д, е*); частицы материала, непосредственно окружающие выпускное отверстие, до последнего момента остаются в покое.

При таком истечении происходит расфракционирование материала, обусловленное разной текучестью частиц и в зависимости от их размера, т. е. раздельное по времени истечение то крупных фракций, то мелких. Расфракционирование (сегрегация) происходит особенно сильно в тот момент истечения, когда образуются глубокие откосы

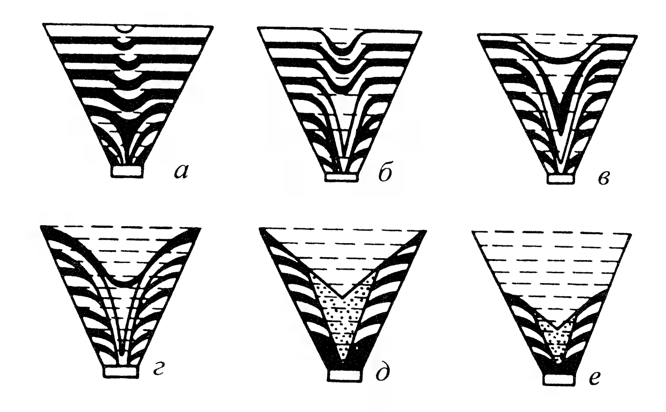


Рис. 1.11. Схема истечения порошка из бункера

материала в бункере. Для устранения расфракционирования в бункерах хранят материал узких фракций. Зависание тонких порошков, приводящее к уменьшению выхода материала, а иногда и к полному прекращению его истечения, наблюдается при образовании откосов и склонности материала к слеживанию (например, при повышенной влажности). Если при образовании откосов материал сохраняет хорошую текучесть, то могут происходить периодические обвалы, обрушения, приводящие к аварии. Для предупреждения обвалов и зависаний не рекомендуется разгружать бункера полностью, обычно в них оставляют материал в количестве 1/3 объема. Степень заполнения и разгрузки бункеров контролируют изотопными приборами.

При хранении порошков в бункерах под влиянием аутогезии, давления слоя вышележащего материала, обезвоживания порошка и некоторых физико-химических процессов, например перехода из коллоидного состояния в кристаллическое, может возникать слеживание. Склонность к слеживанию увеличивается с ростом влажности. Например, глину в кусках или в порошке влажностью более 15 % хранить в бункерах вообще нельзя, при такой влажности она быстро слеживается. Существенно влияет на слеживаемость размер частиц. Число точек соприкосновения частиц в единице объема возрастает обратно пропорционально диаметру частиц в кубе. Если допустить, что степень слеживания пропорциональна числу точек контакта в единице объема, то увеличение размера частиц с 0,3 до 3 мм может уменьшить слеживаемость порошка примерно в 1000 раз. На склонность к слеживанию влияет также плотность укладки частиц порошка, поэтому монофракционные порошки менее подвержены слеживанию, чем полифракционные.

Следствиями слеживаемости могут быть сводо- и трубообразование, несплошное истечение. Для предупреждения зависания материала в бункерах угол наклонной части бункеров делают несколько больше угла естественного откоса, одну из стенок бункера делают отвесной, стенки бункеров облицовывают антифрикционными покрытиями (хлоркаучуковым лаком, эпоксидной смолой, полиуретаном, пластмассовой фольгой, плитками каменного литья, стеклянными плитками и др.); целесообразны разделение бункера внутренними перегородками на отдельные ячейки (до конической части), установка секционированных горизонтальных поясов аэропанелей с поочередной подачей к каждой секции сжатого воздуха под давлением 0,2 МПа в импульсном режиме в количестве до 100 кг/ч на 1 м^2 поверхности панели. Зависание материала предотвращается вибрацией стенок бункера. Из практики наиболее удобны металлические цилиндрические бункера диаметром 2 м, высотой 8 м, вместимостью около 40 т

порошков. Расчет бункеров сводится к определению их объема и размеров: диаметра выпускного отверстия, угла наклона стенок, формы выпускной воронки. Нормативный запас хранения огнеупорных материалов в бункерах приведен ниже:

Приемные бункера на складах сырья	2 ч
Бункера для непластичного сырья перед вращающимися печами	1 смена
Бункера для глины, каолина, песка и других материалов после сушильных барабанов	1 смена
Бункера для непластичного сырья перед дробильными агрегатами	3 ч
Бункера для непластичного сырья перед помольными агрегатами	1 смена
Бункера смесительно-прессовых переделов	1 сут
Бункера шихтовочных отделений переделов производства порошков и мертелей	1 сут

Машины для измельчения материала, его рассева и соответствующие транспортные устройства вместе с бункерами составляют помольный передел технологического процесса. К этому переделу относится также склад сырья.

1.4. Дозирование и смешение

1.4.1. Дозирование

Дозирование материалов осуществляют по объему или по массе непрерывно или периодически (рис. 1.12). В поточном производстве наиболее точно непрерывное массовое дозирование. Но во многих случаях точность объемного дозирования также бывает достаточной. Весовые (порционные) дозаторы в большинстве случаев конструктивно более сложны, чем объемные; высокая точность последних сохраняется лишь при дозировании материалов постоянной влажности. При непостоянстве влажности массовое дозирование может быть так же неточным, как и объемное, поэтому влажность перед дозированием следует поддерживать строго постоянной.

Точность дозирования при составлении шихты, или, иначе говоря, допустимые отклонения в составе шихты, зависит от соотношения дозируемых материалов, что определяют опытным путем в каждом конкретном случае. Например, если дозируют две фракции в соотношении 1:1, то в этом случае точность дозирования может быть меньше, чем при дозировании тех же фракций в соотношении 1:5.

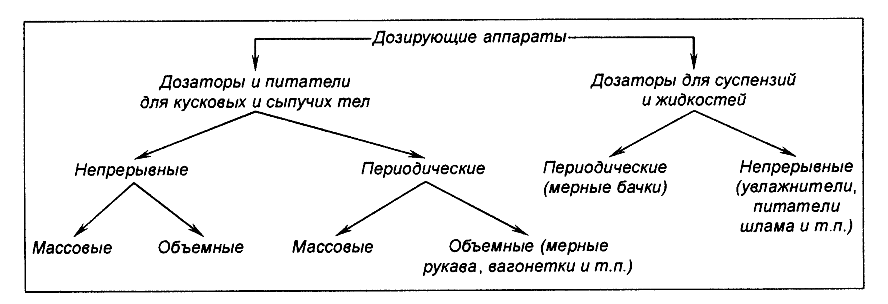


Рис. 1.12. Классификация дозирующих аппаратов

Для непрерывного объемного дозирования сыпучих тел и питания машин в производстве огнеупоров обычно применяют тарельчатые, вибрационные, барабанные, качающиеся, винтовые и ленточные питатели и питатели с регулируемым затвором. Тарельчатые дозаторы имеют точность дозирования в пределах ±5 %. При работе тарельчатых дозаторов происходят известное расфракционирование материала и образование пыли. Тарельчатые дозаторы применяют как дозаторы порошков крупностью до 5 мм и в качестве питателей для кусков размером до 100 мм. Тарельчатые питатели с диаметром стола от 0,5 до 1,0 м при частоте вращения стола 4–5 об/мин имеют производительность 1,5–14,0 $м^3$/ч. Барабанные дозаторы при твердых материалах крупностью до 3 мм работают безотказно и дозируют достаточно точно (с отклонением ±2 %). Расфракционирования материалов в этих дозаторах не происходит. Производительность их зависит от диаметра и длины барабана, числа и объема ячеек, а также от частоты вращения барабана (до 1 т/ч при n = 10 об/мин). Винтовые дозаторы имеют небольшую производительность и высокую точность дозирования. Количество материала, подаваемого дозатором, регулируют изменением частоты вращения винта. Винтовой питатель или дозатор при работе совершенно не дает пыли.

Автоматические весы бывают двух типов: порционные для взвешивания отдельных порций материалов и непрерывного действия для непрерывного взвешивания материалов, перемещаемых каким-либо транспортным устройством. Весовые порционные дозаторы с электромагнитным управлением выпускаются с ковшом вместимостью 0,005–0,48 $м^3$ при числе взвешиваний в час 40–90; их производительность 270–24000 кг/ч, точность дозирования 2–3 %. Автоматические дозаторы обычно работают по принципу рычажных весов. Наиболее распространены полуавтоматические дозаторы для порошков типов ДПО-100, ДПО-250 и т. п. Масса одной порции на этих весах составляет 20–250 кг, длительность взвешивания 40 с.

Жидкие добавки (вода, шликер) при подаче в смесители периодического действия дозируются по объему. Объем глинистого шликера, поступающего в смеситель, с течением времени уменьшается из-за зарастания внутренних стенок и дна дозатора глиной. Для смесителей непрерывного действия разработаны устройства, автоматически подающие жидкости в количестве, определяемом установленной для процесса влажностью. Применение компьютеров позволяет обслуживать одновременно несколько технологических потоков и корректировать изменение влажности масс по ходу технологического процесса.

Во всех случаях необходима регулярная проверка правильности работы дозаторов, так как при дозировании по объему и массе количество материала несколько меняется в зависимости от влажности материала и других условий.

1.4.2. Смешение

Задачи процесса смешения – равномерное распределение в заданном соотношении компонентов смеси и придание смеси некоторой устойчивости, чтобы при дальнейшем транспортировании шихт или масс не нарушалась достигнутая равномерность. Однородность смеси означает, что в каждой единице объема в равных долях содержатся крупные, средние и мелкие частицы материала заполнителя, включая связующее вещество, а также очень малое равномерно распределенное количество добавок. От качества смешения зависят способность огнеупорных масс к уплотнению при формовании и, в конечном счете, многие свойства готовых изделий. Однако на практике контролю качества смешения не уделяется должного внимания. Это обусловлено скорее всего тем, что используемые смесители и режимы их работы длительное время совершенствовали эмпирически и в настоящее время они вполне пригодны для получения массовых изделий при сравнительно невысоких требованиях к их качеству[1]. Кроме того, незначительная доля стоимости процесса смешения в общих затратах на изготовление огнеупоров создает кажущуюся нецелесообразность рассматривать этот процесс как существующий источник экономии. Между тем, как только повышаются требования к огнеупорам, возрастает и значение процесса смешения.

[1] Точность дозировки в производстве рядовых огнеупоров ~5 %. По литературным данным, точность дозировки при производстве огнеупоров ответственного назначения должна составлять ±0,3 %.

Выбор смесителя определяют исходя из его производительности. Продолжительностью одного замеса (в основном от 3 до 5 мин) и количеством рабочих часов определяется размер одного замеса, по которым производят расчет параметров смесителя. В огнеупорной промышленности в основном используются смесители промышленного типа фирмы «Айрих» (Германия) марок R11, R15, RV15, R19 и RV19 соответственно максимальной производительностью – 8, 16, 22, 36 и 48 т/ч. Смесители оборудованы системой пневмоочистки рабочего объема смесителя при изменении состава смешиваемого материала.

Критерии равномерности смеси. В перемешиваемой смеси существует бесконечное разнообразие взаимного расположения частиц. Соотношение компонентов в произвольных точках – величина случайная, поэтому качество смеси оценивают методами математической статистики. Анализируют по так называемому ключевому компоненту, а смесь при этом условно считается двухкомпонентной. В настоящее время на статистической основе предложено около 20 критериев выражения степени смешения. Наибольшее распространение в качестве критерия оценки качества смеси получил коэффициент неоднородности $V_с$, %:

$$V_с = \frac{\sigma \cdot 100}{\bar{C}} = \frac{100}{\bar{C}} \sqrt{\left[\sum_{i=1}^{n} \left(C_i - \bar{C}\right)^2\right] \Big/ (n-1)}, \tag{1.27}$$

где σ – среднеквадратичное отклонение содержания ключевого компонента в пробе (по опыту); C_i – массовая или объемная доля ключевого компонента в i-й пробе; C – среднеарифметическое наблюдаемых значений C; n – общее число проб. Коэффициент неоднородности представляет собой среднее относительное отклонение. Очевидно, что выражение

$$Y = 100 - V_с \tag{1.28}$$

представляет собой степень смешения.

Считают качество смешения удовлетворительным при $V_с = 8 \div 6$ %, хорошим при $V_с = 6 \div 4$ % и очень хорошим при $V_с < 4$ %. Коэффициент неоднородности зависит от массы пробы и ее гранулометрического состава.

Модуль смешения. Модуль смешения M выражается отношением

$$M = \sigma^2/\sigma_R^2, \tag{1.29}$$

где σ – среднеквадратичное отклонение в данной серии проб; σ_R – предельно допустимое для данной смеси теоретическое стандартное отклонение.

Вычисление σ_R поясняется следующим примером. При смешении глины с шамотом в соотношении 1:1 допускается отклонение ±5 %. При этих условиях $\sigma_R = \{[(55-50)^2 + (45-50)^2]/(2-1)\}^{1/2} \approx 7$ %. Для идеальной смеси $M \to 1$.

Содержание ключевого компонента в пробе определяют различными методами: для смеси шамота и глины – по величине потерь при прокаливании $\Delta m_{\text{прк}}$ или по отмучиванию, в динасовых массах – по щелочности и т. п. Наиболее универсален и точен метод радиоактивных изотопов. Качество смеси сухих порошков определяют по насыпной массе смеси. До смешения объем смеси, состоящей из несмешиваемых компонентов, равен сумме их объемов. Например, для смеси трех компонентов их насыпная масса $\gamma_{\text{расч}} = (n_1 + n_2 + n_3) \times \gamma_1\gamma_2\gamma_3 : (n_1\gamma_2\gamma_3 + n_2\gamma_1\gamma_3 + n_3\gamma_2\gamma_1)$ или в общем виде

$$\gamma_{\text{расч}} = \sum n_i\gamma_i \Big/ \sum (n_i/\gamma_i), \qquad (1.30)$$

где n_1 n_2, n_3 – массовые доли компонентов; γ_1, γ_2, γ_3 – их насыпные массы.

При смешении мелкие частицы занимают поры между крупными и объем смеси уменьшается. Признаком хорошего качества смеси служит соотношение $\gamma_{\text{опытн}} > \gamma_{\text{расч}}$.

Определение необходимого числа проб для оценки качества смеси. Смесь, находящуюся в смесителе, можно условно разбить на элементарные объемы, в каждом из которых будет своя средняя концентрация ключевого компонента и свое среднеквадратичное отклонение. Все элементарные объемы составляют генеральную совокупность, характеризующуюся генеральной средней концентрацией $\bar{C}_{\text{г}}$ и генеральным среднеквадратичным отклонением $\sigma_{\text{г}}$. Из генеральной совокупности отберем n проб. Для того чтобы пробы были представительны, необходимо, чтобы значения $\bar{C}$ и σ проб были бы близки по значению к $\bar{C}_r$ и $\sigma_{\text{г}}$. При $n \to \infty$ $\bar{C}_r = C$ и $\sigma_{\text{г}} = \sigma$, но это практически трудно осуществить. Необходимая и достаточная численность проб может быть найдена с помощью теории Ляпунова, согласно которой вероятность, что разность концентраций ключевого компонента в случайной пробе и в генеральной совокупности меньше ошибки опыта, имеет пределом нормальную функцию распределения P, т. е.

$$P\{|\bar{C} - \bar{C}_{\text{г}}| < \Delta\} \approx 2\Phi(x), \qquad (1.31)$$

где $\Phi(x)$ – функция Лапласа; Δ – ошибка определения.

Из теории вероятностей следует, что при нормальном распределении $\Delta \geq \text{t}\sigma/\sqrt{n}$, где t – критерий Стьюдента; n – число проб, откуда

$$n \geq \text{t}^2\sigma^2/\Delta^2. \qquad (1.32)$$

Число проб по формуле (1.32) определяют следующим путем. Задаются ошибкой определения, например Δ равна 0,01, 0,02 и т. п., что соответствует ошибке 1,2 % и т. п. Среднеквадратичное отклонение рассчитывают по результатам предварительных опытов определения равномерности смеси. Критерий Стьюдента находят из таблиц. Для этого задаются уровнем значимости или доверительной вероятностью (например, 0,85; 0,90; 0,95 и т. п.) и числом степеней свободы $K = n - 1$. По этим данным выбирают критерий Стьюдента t. Подставляют найденные величины в формулу (1.32) и получают $n_{\text{расчетное}}$. Если $n_{\text{расчетное}}$ не совпадает с $n_{\text{принятое}}$, то принимают другое значение критерия Стьюдента, добиваясь совпадения значений n.

Формулу (1.32) можно представить и в другом виде, если разделить числитель и знаменатель на $\bar{C}^2$ и умножить на 100^2:

$$n \geq \frac{\text{t}^2(\sigma/\bar{C})^2 \cdot 100^2}{\left[(\Delta/\bar{C})100\right]^2} = \frac{\text{t}^2 V_{\text{c}}^2}{\varepsilon^2}, \qquad (1.33)$$

где V_c – коэффициент неоднородности, определенный по формуле (1.27); ε – относительная предельная погрешность определения $\bar{C}_{\text{г}}$ по $\bar{C}$ %.

Значение V_{c} обычно заранее неизвестно. Его определяют предварительным опытом либо принимают равным 20 % (это практически самая низкая неоднородность). Опыт показывает, что для оценки качества смеси огнеупорных масс достаточно взять 10–18 проб.

Минимально допустимая масса пробы. Чем меньше объем пробы, тем точнее может быть охарактеризовано качество смеси, но проба не может быть очень малой, так как в этом случае в нее могут не войти некоторые компоненты. Массу представительной пробы рассчитывают следующим образом. В идеальной смеси при заданной концентрации ключевого компонента C_0, %, минимально допустимая масса пробы $C_{\min}$

$$C_{\min} = \frac{n_{\text{ч}}100}{C_0}\frac{\pi}{6}d^3\rho, \qquad (1.34)$$

где $n_{\text{ч}}$ – число частиц ключевого компонента в пробе минимальной массы; d – диаметр частиц; ρ – плотность.

Примем отклонения в содержании ключевого компонента в пробе равными σ, %, тогда $n_ч = 100/\delta$. Подставляя значение $n_ч$ в формулу (1.34), получим

$$G_{min} = \frac{100\cdot 100}{\delta C_0}\frac{\pi}{6}\bar{d}^3\rho. \qquad (1.35)$$

В реальных смесях при нормальном законе распределения с вероятностью 0,9973 максимальная и минимальная концентрации ключевого компонента в пробах будут находиться в пределах $C_0 \pm 3\sigma$. Поскольку нас интересует минимальная масса, то формула (1.35) будет иметь вид

$$G_{min} = 10^4\pi\bar{d}^3\rho/6\delta\left(C_0 - 3\sigma\right). \qquad (1.36)$$

Можно принять δ = 1 %. Задаемся значением $V_c = 20$ %, тогда $\sigma = V_0 C_0/100 = 0,2C_0$. Подставляя принятые значения в формулу (1.36), получим

$$G_{min} = 10^4\pi\bar{d}^3\rho/6\left(C_0 - 0,6C_0\right) \approx 1,26\cdot 10^4\bar{d}^3\rho/C_0, \qquad (1.37)$$

где G_{min} – минимально допустимая масса пробы; $\bar{d}$ – среднеарифметический диаметр зерен; ρ – плотность; C_0 – концентрация ключевого компонента.

Теоретическая минимальная масса средних проб даже при равномерности смеси 80 % получается для практически применяемых огнеупорных масс сравнительно небольшой (~1 г).

Широкое распространение в практике обогащения горных пород для определения массы средней пробы полифракционных смесей получила полуэмпирическая формула

$$G = 0,01\sigma^2\bar{d}_g\rho, \qquad (1.38)$$

где G – масса пробы; $\bar{d}_g$ – средневзвешенный размер зерен.

Пример применения формулы (1.38). Подсчитать массу средней пробы полифракционного материала плотностью 2,5 г/см³, зерновой состав которого приведен в табл. 1.10.

***Таблица 1.10.* Зерновой состав полифракционного материала**

Фракция, мм	$\bar{d}$, мм	Выход, %, b	$\bar{d}\cdot b$	$\bar{d}^2\cdot b$
2,50–1,65	2,075	11	22,825	47,366
1,65–0,833	1,241	33	40,953	50,820
0,833–0,589	0,711	24	17,064	12,144
0,589–0,417	0,503	8	4,024	2,024
0,417–0,200	0,308	17	5,236	1,615
<0,200	0,100	7	0,700	0,070
Итого		100	90,802	114,039

Подсчитаем: $\bar{d}_g = \sum\bar{d}b/\sum b = 90,892/100 = 908$ мм. Затем вычислим квадрат среднеквадратичного отклонения, применив формулу $\sigma_2 = \sum\bar{d}^2 b/100 - \bar{d}_g^2$; $\sigma^2 = 114,039/100 - 0,908^2 = 0,316$. Масса средней пробы по уравнению (1.38) будет равна: $G = 0,01\cdot 0,316\cdot 0,908\cdot 2,5 =$ $= 0,0072$ кг, или 7,2 г. Практически пробу берут на 20–30 % больше рассчитанной, что, конечно, снижает достоверность определения равномерности (качества) смеси. Химический состав определяют отбором пробы массой около 10 г, зерновой состав – пробы массой 100 г.

Статистический контроль качества смеси[1]. Технологические инструкции производства устанавливают пределы отклонений концентрации ключевого компонента от среднего значения. При нормальном технологическом процессе, находящемся в «стадии контролируемости», разброс параметров технологии подчиняется закону нормального распределения. На этом положении основан метод статистического контроля производства. Положим, что значение ключевого компонента $\bar{C}$ должно находиться в пределах C_1–C_2. Сначала рассмотрим положение фактического среднего $\bar{C}$ относительно C_2. Если $\bar{C}$ превышает значение верхнего допустимого предела C_2 на ΔC, то партию бракуют, и, наоборот, если C меньше C_2 на ΔC, то партию принимают. Запишем эти ситуации: 1) $\bar{C} < C_2 - \Delta C = C_{2н}$ и 2) $\bar{C} > C_2 + \Delta C =$ $= C_{2в}$. Обозначим вероятность первой ситуации, когда в действительности имеет место вторая, через α, а вероятность второй ситуации, когда в действительности имеет место первая, – через β. Напишем для обеих ситуаций плотность вероятности:

$$\bar{C} = C_{2н}P_н = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}\sum_{i=1}^{n}\left(C_i - C_{2н}\right)^2\right], \qquad (1.39)$$

$$\bar{C} = C_{2в}P_в = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}\sum_{i=1}^{n}\left(C_i - C_{2в}\right)^2\right]. \qquad (1.40)$$

Установлено, что если $P_в/P_н \le B$, то контролируемая партия может быть принята по качеству, а если $P_в/P_н \ge A$, то отклонена. Условие $B < P_в/P_н < A$ соответствует ситуации «предупреждения», где $A = (1 - \beta)/\alpha$

[1] Статистические методы контроля описаны в следующих публикациях: *Кащеев И.Д., Стрелов К.К.* Испытания и контроль огнеупоров. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 286 с.; *Штром Р.* Теория вероятностей. Математическая статистика. Статистический контроль качества / Пер. с нем. – М.: Мир, 1970; *Гмурман В.Е.* Теория вероятностей и математическая статистика. – 4-е изд. – М.: Высшая школа, 1972. – 368 с.

и $B = \beta/(1 - \alpha)$. В этой ситуации продолжается анализ проб. После логарифмирования условия «предупреждения» и упрощений для верхнего предела C_2 можно записать следующее неравенство:

$$(B_2 + b_2 n) < \sum_{i=1}^{n} C_i < (A_2 + b_2 n), \qquad (1.41)$$

где n – общее число анализированных проб из контролируемой партии к моменту принятия решения о продолжении или прекращении анализов; $\sum_{i=1}^{n} C_i$ – суммарное значение концентрации ключевого компонента в анализируемых пробах из контролируемой партии смеси; B_2, b_2, A_2 – числа, подсчитываемые по исходным данным из выражений

$$B_2 = 2{,}3\frac{\sigma^2}{C_{2в} - C_{2н}}\lg\frac{\beta}{1-\alpha}, \qquad (1.42)$$

$$b_2 = \frac{C_{2н} + C_{2в}}{2}, \qquad (1.43)$$

$$\grave{A}_2 = 2{,}3\frac{\sigma^2}{C_{2в} - C_{2н}}\lg\frac{1-\beta}{\alpha}. \qquad (1.44)$$

Величину $(B_2 + b_2 n) = a_n$ называют приемочным числом, а величину $(A_2 + b_2 n) = r_n$ – браковочным. Если $\sum_{i=1}^{n} C_i \geq r_n$ то партию смеси бракуют, а если $\sum_{i=1}^{n} C_i < a_n$, то смесь считается качественной. Условие (1.41) изображено графически в координатах $\sum_{i=1}^{n} C_i - n$ на рис. 1.13. Прямая *1* соответствует уравнению (B_2+b_2n), а прямая *2* – уравнению (A_2+b_2n). Область выше прямой *1* соответствует браку (Б), ниже прямой *2* – качественной смеси (К), область между прямыми – предупреждение (П).

Подобные выкладки можно сделать и с нижним пределом допустимой концентрации C_1, но необходимости в этом нет, так как разброс значений относительно $\bar{C}$ симметричен.

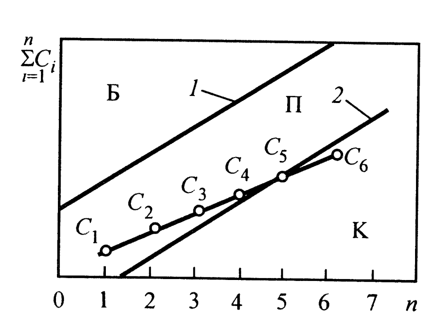


Рис. 1.13. Зависимость суммарного значения концентрации ключевого компонента в смеси от числа анализируемых проб

Длительность смешения. По опытным данным, зависимость коэффициента неоднородности V_0 от продолжительности смешения выражается формулой

$$V_0 = b/(C\tau^n + b), \qquad (1.45)$$

где b, n – постоянные; τ – длительность смешения; C – объемная доля ключевого компонента.

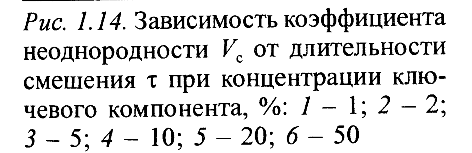
Проведя простые преобразования формулы (1.45) и прологарифмировав ее, получим выражение, которое дает возможность графически определять значения постоянных n и b:

$$n\lg\tau - \lg b = \lg[(1/V_с - 1)/C].$$

В координатах $\lg\tau - \lg b = \lg[(1/V_с - 1)/C]$ уравнение является прямой, тангенс которой есть n (практически $n \approx 0{,}5$), а значение b определяется по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат. На рис. 1.14 показаны зависимости коэффициента неоднородности от концентрации ключевого компонента и длительности смешения.

При изучении с помощью радиоактивных индикаторов[1] зависимости степени смешения Y (1.28) от длительности смешения установлено, что составы хромита и магнезита для достижения максимальной степени смешения >90 % должны перемешиваться в течение 150–200 с. Шамотные массы для достижения такой же степени однородности необходимо перемешивать в течение 250–300 с. Более длительное смешение не увеличивает однородности смеси.

Определение длительности смешения, исходя из диффузионной модели процесса смешения. Процесс смешения можно рассматривать как процесс диффузии. Подобно тому, как при диффузии изменяется концентрация компонентов, при



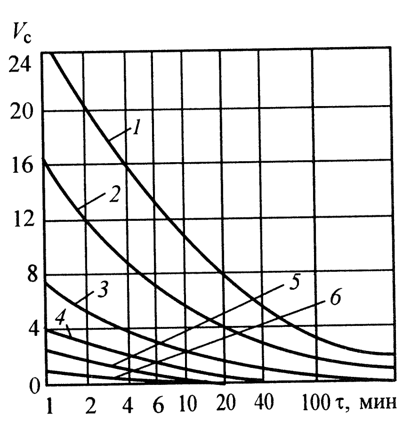


Рис. 1.14. Зависимость коэффициента неоднородности $V_с$ от длительности смешения τ при концентрации ключевого компонента, %: *1* – 1; *2* – 2; *3* – 5; *4* – 10; *5* – 20; *6* – 50

[1] Ключевой компонент смеси активируют β-радиоактивными изотопами ^{91}Y, ^{45}Ca и ^{32}P в виде YCl_3, $CaCl_2$, H_3PO_4.

смешении происходит изменение поверхности раздела. Первый закон Фика применительно к смешению можно записать в следующем виде:

$$dF/d\tau = K(F_0 - F_\tau), \qquad (1.46)$$

где K – постоянная, зависящая от толщины перемешиваемого слоя материала (величина, аналогичная коэффициенту диффузии); F_0 – максимально возможная поверхность соприкосновения компонентов при идеальном смешении; F_τ – поверхность соприкосновения, достигнутая за время τ (величины F_0 и F_τ аналогичны концентрации насыщения и концентрации в данное время). После интегрирования «диффузионного» уравнения получаем $\ln[F_0 / (F_0 - F_\tau)] = K\tau$, откуда $\tau = K^{-1}\ln[F_0 / (F_0 - F_\tau)]$, где

$$F_\tau = F_0[1 - \exp(-\tau K)]. \qquad (1.47)$$

Поскольку величина F_0 не может быть определена экспериментально, по уравнению (1.47) не может быть определена и длительность смешения. Дальнейший ход определения τ заключается в следующем. По теории статистики, вероятность смешения P может быть выражена формулой $P=1 - \exp(-cF_\tau)$, где c – постоянная смешения. Подставив выражение F_τ из формулы (1.47), получим $P_\tau = 1 - \exp[-cF_0(1 - \exp(-\tau K))]$. Преобразуем полученное уравнение:

$$1 - P_\tau = \exp[-cF_0(1 - \exp(-\tau K))],\ \ln(1 - P_\tau) = -cF_0[1 - \exp(-\tau K)],$$

$$cF_0 = \frac{\ln\left[\dfrac{1}{(1-P_\tau)}\right]}{\left[1-\exp(-\tau K)\right]}. \qquad (1.48)$$

В уравнении (1.48) четыре неизвестных: cF_0, P_τ, τ, K. Проведя два опыта смешения при двух значениях τ и определив полученные в этих опытах значения вероятности смешения, имеем возможность составить два уравнения с двумя неизвестными cF_0 и K. В дальнейшем, зная cF_0 и K, находим время τ, необходимое для получения заданной вероятности равномерности смеси.

Статистическое определение длительности смешения можно упростить, если вероятность смешения выразить формулой $P = 1 - \exp(-A\tau)$. Постоянная A может быть найдена по результатам двух опытов при двух значениях времени. Затем, зная A и задаваясь вероятностью степени смешения смеси (например, $P \approx 95$), определяют длительность смешения, необходимую для достижения заданной вероятности.

Механизм процесса периодического смешения. Смешение сильно зависит от конструкции смесителя и складывается

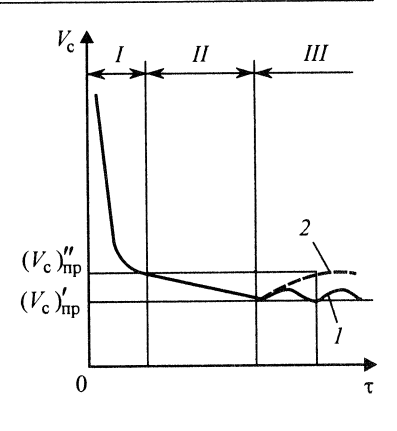


Рис. 1.15. Значения коэффициента неоднородности $V_с$ по периодам *I–III*

из следующих элементарных процессов: 1) перемещения групп смежных частиц из одного места смесителя в другое – процесс конвективного смешения; 2) перераспределения частиц различных компонентов через непрерывно меняющуюся границу раздела между группами частиц – процесс диффузионного смешения; 3) сосредоточение частиц, имеющих одинаковую массу, под действием гравитационных и инерционных сил (сегрегация) – процесс десмешения. График смешения $V_с - f(\tau)$ (рис. 1.15) можно разбить на три участка. Процессу конвективного смешения соответствует участок *I*. На этом участке скорость процесса почти не зависит от физико-механических свойств смеси, так как процесс смешения идет на уровне макрообъемов. Участок *II* соответствует диффузионному смешению, он идет на уровне микрообъемов. После диффузионного смешения дальнейшее перемешивание компонентов не имеет смысла. При большой разнице размеров частиц смешиваемых порошков в первый и второй периоды смешения наблюдается явление перколяции, или процеживания мелких частиц между более крупными. Перколяция может как способствовать достижению равномерности смеси, так и не способствовать, в зависимости от соотношения размеров частиц и углов внутреннего трения. На участке *III* может проходить десмешение (кривая *2*). Чем больше разница значений углов внутреннего трения смешиваемых частиц, тем вероятнее сегрегация. В большинстве систем в конечном итоге создается динамически неустойчивое равновесие между процессами смешения и десмешения, однако это состояние бывает трудно установить. Чаще всего окончательный вывод о качестве массы делают по свойствам готовой продукции.

Стабилизация равномерности смеси. Достигнутую в смесителе равномерность распределения компонентов стабилизируют с помощью капиллярных сил воды или ПАВ и с помощью механического зацепления частиц. На стабилизацию влияет также диэлектрическая постоянная жидкости (воды, спирта), особенно при смешении тонких порошков, частицы которых могут агрегировать в результате действия электростатических сил притяжения. Эти силы, как извест-

но, обратно пропорциональны диэлектрической проницаемости среды. Для стабилизации смеси огнеупорных порошков обычно используют воду. Если воду подают на мелкие фракции, то наблюдается комкование, что ухудшает дальнейшее распределение, ведет к нарушению однородности массы и снижению качества изделий. Большое значение имеет последовательность смешения. Для получения равномерной смеси сначала смешивают крупные фракции и увлажняют их, а затем в смеситель вводят тонкую фракцию. В этом случае тонкая фракция порошка распределяется по поверхности крупных частиц и комочков или гранул не образуется. Порядок смешения изображают так называемой циклограммой смешения (рис. 1.16). Адгезионное действие ПАВ на стабилизацию огнеупорных масс не изучено.

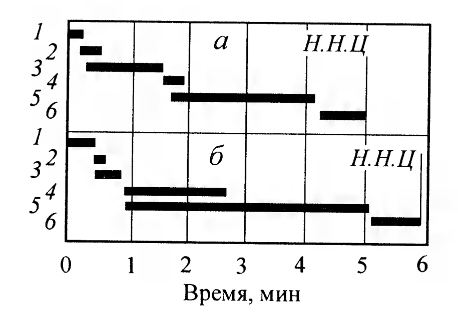


Рис. 1.16. Циклограмма работы смесителей:

а – ковшевые изделия, смеситель СП-1000; *б* – то же, бегуны Эшверке; *1* – подача шамота; *2* – подача шликера; *3* – перемешивание; *4* – подача глины; *5* – перемешивание; *6* – разгрузка; *Н.Н.Ц* – начало нового цикла

Из применяемых в огнеупорной промышленности смесителей лучшие результаты (как по качеству массы, так и по скорости смешения) получены в смесителях фирмы «Айрих». Совершенным смесителем следует считать такой, в котором вначале происходит распределение смешиваемых частиц, а затем между ними создается контакт надлежащей прочности.

Ступенчатое смешение. Особые трудности представляет равномерное распределение небольших количеств добавок в виде порошка. В этом случае применяют ступенчатое смешение, смешивая последовательно порошки при соотношении компонентов, близком к 1:(1:2). При большом количестве высокодисперсных фракций, вводимых в малых количествах (0,5–1,5 %), предварительно готовят матрицу, составляемую из этих фракций в соответствующей пропорции. После тщательного смешения часть матрицы в пропорции вводимых компонентов дозируют в зернистую часть шихты.

Образование масс и их структура. Само по себе смешение еще не обеспечивает получение массы, пригодной для формования. Образование масс происходит в результате физико-химических процессов взаимодействия компонентов шихты с водой и ПАВ. При образовании динасовой массы кремнезем с гидратом оксида кальция образует двухкальциевый гидросиликат и коллоидные гидросиликаты кальция. Эти процессы протекают сравнительно за короткое время смешения (<5 мин). При дальнейшем смешении качество массы ухудшается из-за увеличения на поверхности частиц коллоидных гидросиликатов, препятствующих сближению частиц при прессовании и вызывающих увеличенную пористость изделий при обжиге.

При образовании периклазовой массы оксиды магния и кальция образуют с водой гидраты. В начале образования гидраты получаются в коллоидном состоянии и обусловливают некоторую пластичность массы, а затем при старении кристаллизуются – получается брусит, что делает массу жесткой, трудно прессуемой. Образование гидратов связано с увеличением объема и, если оно будет происходить в уже отпрессованном изделии, то при гидратации возможно образование трещин. Поэтому процесс гидратации проводят до прессования.

Массы, содержащие глину, претерпевают наиболее глубокие физико-химические превращения в контакте с водой. Вокруг частиц глины образуются водные оболочки, препятствующие непосредственному сближению частиц. Такую структуру называют коагуляционной. Она обусловливает пластичность и ползучесть массы при приложении малых напряжений сдвига. Коагуляционная структура тиксотропна: она может быть разрушена механическим путем, но в состоянии покоя такая структура возникает вновь. При уменьшении содержания жидкости в системе глина – вода коагуляционная структура переходит в конденсационную. При прибавлении воды снова образуется коагуляционная структура. Конденсационная структура является жесткой. Массы, содержащие глину в этом состоянии, плохо прессуются. Толщина водных оболочек и их свойства определяются коллоидно-химическими свойствами глин: емкостью и составом поглотительного комплекса, pH, дзета-потенциалом, теплотой смачивания и др.

Смешение и образование масс в распылительных сушилках. Применение распылительных сушилок наиболее эффективно для получения гомогенных пресс-порошков (масс). Например, если для равномерного распределения ПАВ методом смачивания в смесительных бегунах требуется вводить их в количестве 2–3 %, то путем приготовления суспензии (шликера) и последующей сушки в распылительной сушилке уже при 0,1 % ПАВ достигается его равномерное распределение. Применение распылительных сушилок в технологии огнеупоров решает ряд технологических задач: обеспыливание,

непрерывность технологического потока, усреднение масс, получение в заданном соотношении различных составов шихт и т. п. Однако по экономическим соображениям распылительные сушилки в массовом производстве шамотных изделий не применяют.

1.5. Прессование и формование огнеупорных изделий

1.5.1. Методы прессования и формования

Целью прессования и формования является придание огнеупорной массе заданных форм и размеров. В результате прессования или формования получают полупродукт – сырец. В технологии огнеупоров различают четыре основных способа прессования и формования изделий: 1) из малопластичных или совсем непластичных масс влажностью 3–8 % – полусухое прессование; 2) из пластичных масс влажностью 16–20 % – пластическое формование; 3) литье из масс влажностью 35–45 % (шликерный способ); 4) литье из расплавов. Из указанных способов основными являются полусухой и пластический. Из них первый способ имеет общее значение, им можно прессовать изделия из всех масс независимо от их химического и фазового составов. Второй способ – пластическое формование – имеет ограниченное применение для изготовления некоторых видов огнеупоров.

Литьем из шликерных масс можно получать наиболее плотные изделия, так как в этом случае применяют весьма тонкоизмельченные порошки, обусловливающие наиболее полное спекание. Недостаток этого способа заключается в большой усадке изделий при обжиге, что существенно ограничивает его применение. Однако литье методом «керамобетона» имеет большие перспективы для получения весьма плотных изделий сложных форм. Литьем из расплавленных масс пользуются при производстве плавленых муллитовых, бадделеитокорундовых, циркономуллитовых и некоторых других изделий.

Кроме указанных методов, применяют гидростатическое прессование; квазистатическое прессование (прессование эластичными средами); вибропрессование (в том числе крупных блоков); пневматическое трамбование (в том числе крупных блоков); горячее прессование; прессование взрывом (плотность спрессованных Al_2O_3, MgO, (ZrO_2 + + CaO) соответственно составляет 95,30; 96,32 и 98,00 %); термопластическое формование; прокатку; формование методом торкретирования и др.

1.5.2. Зерновой состав

Плотность изделий зависит от соотношения количества и размеров отдельных фракций порошка, метода формования, усилия и условия формования. Плотность укладки сыпучих материалов при свободной засыпке в форму зависит от размера, формы, состояния поверхности и структуры частиц сыпучего материала. Для изучения закономерностей укладки зерна представляют сферическими. Укладка шаров одинакового размера (D – диаметр шаров) представлена ниже:

Координационное число упаковки	12	8	6	4
Доля пространства упаковки, занятого порой (пористость), %	25,95	31,98	47,64	65,99
Объем пор на 1 шар, D^3	0,1836	0,2462	0,4764	1,0159
Диаметр горла пор, D	0,1547	0,2247	0,4142	0,915
Диаметр вписанного в пору шара*, D	т. п. 0,2247; о.п. 0,2142	0,2910	0,7320	1,000

* Т. п. – тетраэдрическая пора; о.п. – октаэдрическая пора.

Сферические частицы одинакового размера можно уложить до плотности 74 %. Свободно насыпанные шары одинакового размера дают плотность упаковки 55 %. Шары, подвергнутые утряске (вибрации) или послойному уплотнению, максимально уплотняются до плотности 64 %. Если составить набор сферических частиц двух размеров, из которых меньшие помещаются в свободном пространстве между более крупными, и взять их в строго определенном количественном соотношении, то теоретическая плотность упаковки таких частиц составляет 86 %. Составленный по тому же принципу набор из фракций трех размеров позволяет уложить частицы до плотности 90–92 %, а из четырех фракций – до плотности 95–97 %. Расчетные данные заполнения промежутков между шарами радиусом R шарами меньших радиусов приведены в табл. 1.11.

Для плотной укладки необходимо брать крупной фракции около 80, средней 5 и тонкой 15 %. Такой зерновой состав в ряде случаев оказывается нетехнологичным. Обычно размер крупных зерен принимают равным 3 мм, содержание таких зерен в количестве 80 % не позволяет при прессовании получить изделия с четкими углами и ребрами, поэтому крупной фракции берут меньше. Трудно точно дозировать и равномерно смешивать среднюю фракцию прежде всего потому, что ее в плотной укладке мало. Увеличение количества средней фрак-

Таблица 1.11. Расчетные данные заполнения промежутков между шарами радиусом *R* шарами меньших радиусов

Паказатели	Шар					
	Первичный	Вторичный	Третичный	Четвертичный	Пятиричный	Тонкий заполнитель
Радиус шара, R	1	0,414	0,225	0,175	0,1172	Очень мелкий
Относительное число шаров	1	1	2	8	8	–
Объем одного шара, R^3	4,189	0,298	0,0476	0,0225	0,0066	–
Последовательный объем шаров в смеси, R^3	4,189	4,487	4,582	4,762	4,815	5,437
Массовая доля шаров в смеси, %	74,1	5,5	1,7	3,3	1,1	11,4
Пористость смеси, %	25,95	20,7	19,0	15,8	14,9	3,9
Диаметр шаров, мм, при D_1 = 3 мм	3,0	1,2	0,7	0,5	0,3	0,06 (условно)
Отношение диаметров шаров	50	20	12	9	5	1

ции вызывает раздвижку крупных зерен, уменьшение сопровождается перемещением мелких фракций из одной поры в другую, что также ведет к разрыхлению упаковки. Средние фракции выполняют роль пробки, препятствуя перетоку мелких фракций.

Реальные частицы огнеупорных материалов, конечно, несферичны, однако общие закономерности плотной укладки, выведенные для сфер, применимы в первом приближении для реальных условий. Для получения плотной укладки зерновой состав исходного порошка должен быть прерывным с отношением размеров крупной и тонкой фракций около 100. Практически одинаковая плотность может быть получена при различном, но рациональном соотношении фракций и всегда при значительном разрыве в размерах крайних фракций.

Классические представления о плотной упаковке, заключающиеся в том, что мелкие зерна укладываются в промежутки между крупными, не раздвигая их, во многих случаях не реализуются по следующим причинам: зерна используемых фракций имеют значительный разброс по размерам; существующие методы смешения, прессования (кроме

вибропрессования) не обеспечивают необходимого распределения зерен. По Фуллеру, плотная упаковка заполнителя в бетонах получается при условии

$$y_i = (d_i/D)^{0,5} \cdot 100, \qquad (1.49)$$

где y_i – количество фракции, проходящей через сито с ячейкой размером i; D – размер самой крупной фракции смеси; d_i – размер любой заранее заданной промежуточной фракции смеси.

Например, если размер крупной фракции D = 3 мм, то количество фракции d_i = 0,2÷0,1 мм должно составлять $y = (0,15/3)^{0,5} \cdot 100 = 22$ %.

Зерновой состав у периклазовых масс рекомендуется подбирать по формуле

$$y = [\alpha + (1 - \alpha) d_i/D)^n] \cdot 100, \qquad (1.50)$$

где α – коэффициент, зависящий от типа масс, количества тонкомолотого компонента ($0 < \alpha < 0,4$); n – показатель, характеризующий распределение узких фракций внутри грубозернистой составляющей смеси и учитывающий отношение грубозернистой и тонкодисперсной составляющих в смеси, $n = 0,5 \div 0,9$.

Из формулы (1.50) следует, что плотность упаковки, а следовательно, и физико-химические свойства спрессованных образцов зависят от D, n и α. Оптимальные соотношения α и n при заданном D находят опытным путем. На рис. 1.17 показана зависимость открытой пористости периклазовых образцов сырца от коэффициентов α и n или (что то же самое) от их зернового состава. Пористость образцов снижается с увеличением содержания тонкомолотого компонента, проходя через минимум при $\alpha = 0,31$ и $\alpha = 0,32$ для масс с максимальным размером зерен 4 и 3 мм. Это отвечает содержанию в этих массах 34 и 42 % тонкомолотого компонента (< 0,06 мм):

$$y = [0,31 + (1-0,31)\sqrt{0,06/3}] \cdot 100 = (0,31 + 0,69 \cdot 0,14) \cdot 100 \approx 42 \text{ \%}.$$

Снижение содержания тонкомолотого компонента в смеси при увеличении максимального размера зерен связано с общим уменьшением межзеренных пустот, образуемых зернами крупной и средней фракций.

В связующей массе, содержащей тонкомолотой фракции больше оптимального, увеличивается число пор в связке, а при числе пор меньше оптимального поры располагаются на контактах зерен и между зернами и связкой, т. е. увеличивается так называемая структурная пористость. При оптимальном содержании тонкомолотой фракции пористость сырца преимущественно обусловлена пористостью самых

крупных зерен. Таким образом, количество тонкомолотой связки существенно влияет на структуру изделий, что отражается в первую очередь на прочности (рис. 1.18). Укрупнение зернового состава повышает термостойкость огнеупорных изделий. При одинаковом исходном зерновом материале термостойкость изделий, сформованных из слоистогранульных материалов, состоящих из соединенных между собой порошковых слоев толщиной 0,15–0,20 мм, повышается в 2,5–4,0 раза, а пористость изделий снижается. Наличие межслойных границ создают равномерно распределенные зоны ослабления внутренних напряжений.

Максимальная прочность соответствует минимальной пористости, которая получается для смеси с размерами зерен менее 4 мм при $\alpha_0 = 0{,}32$ и $n_0 = 0{,}69$ и для смеси с размерами зерен менее 3 мм при $\alpha_0 = 0{,}31$ и $n_0 = 0{,}52$. Указанные оптимальные значения находят не

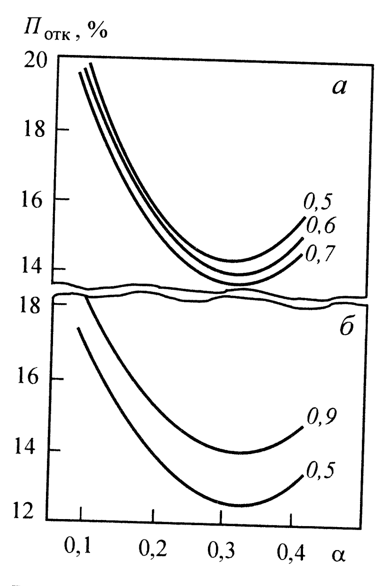


Рис. 1.17. Зависимость открытой пористости $П_{отк}$ образцов из масс с размерами зерен ≤4 (*а*) и ≤3 мм (*б*) от α; цифры на кривых – значения *n*

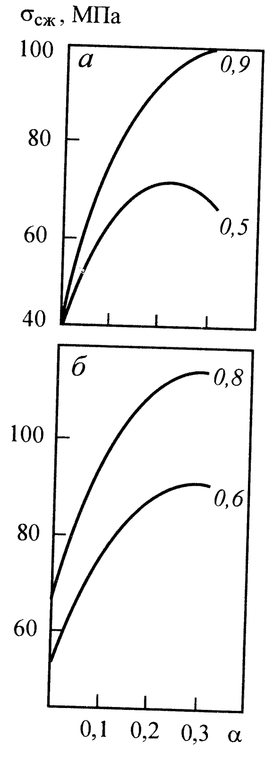


Рис. 1.18. Зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ образцов из масс с размерами зерен ≤4 (*а*) и ≤3 мм (*б*) от α; цифры на кривых – значения *n*

только опытным путем, но и методами математической статистики. Установлено, что коэффициент α больше влияет на пористость образцов (при $D = 3 \div 4$ мм), чем *n*, т. е. содержание тонкомолотого компонента в шихте больше влияет на пористость изделий, чем зерновой состав зернистой части шихты.

Оптимальный зерновой состав шихты сам по себе еще не обеспечивает получение плотных прессовок. При статическом прессовании перемещение зерен происходит под влиянием давления прессования, причем давление прессования является более существенным фактором уплотнения, чем зерновой состав исходной смеси. Но в то же время лишь правильный подбор зернового состава шихт позволяет достичь минимальной пористости при меньшем давлении статического прессования.

На процесс прессования значительно влияет выбор связующего. Хорошее связующее должно придавать сырцу высокую прочность, легко разлагаться и удаляться при обжиге при относительно низких температурах, не прилипать к поверхностям пресс-форм и пуансона, хорошо растворяться в огнеупорной массе и др. В качестве таких веществ широко используют сульфитно-спиртовую барду (с. с. б.), сульфитно-дрожжевую бражку (с. д. б.), лигносульфонат технический (ЛСТ), поливинилацетатную дисперсию (ПВАД), поливиниловый спирт (ПВС), декстрин и др.

1.5.3. Полусухое прессование

Полусухое прессование огнеупорных изделий осуществляют по схеме, показанной на рис. 1.19.

Сущность способа заключается в следующем. В пресс-форму засыпают слабоувлажненную порошкообразную массу, состоящую из смеси различных по форме и величине твердых частиц, находящихся друг с другом в слабом контакте, под действием собственной массы, капиллярных сил воды и клеящих веществ. Затем массу в пресс-форме сжимают верхним пуансоном с одной стороны (одностороннее давление) или с противоположных сторон двумя пуансонами (двустороннее давление). Прессовое давление может воздействовать на массу непрерывно в течение всего периода прессования (одноступенчатое прессование) или с паузами (ступенчатое прессование). Паузы (секунды и доли секунд) способствуют выравниванию давления и удалению воздуха из прессуемой массы. После окончания прессования изделие выталкивается из пресс-формы, и цикл прессования заканчивается.

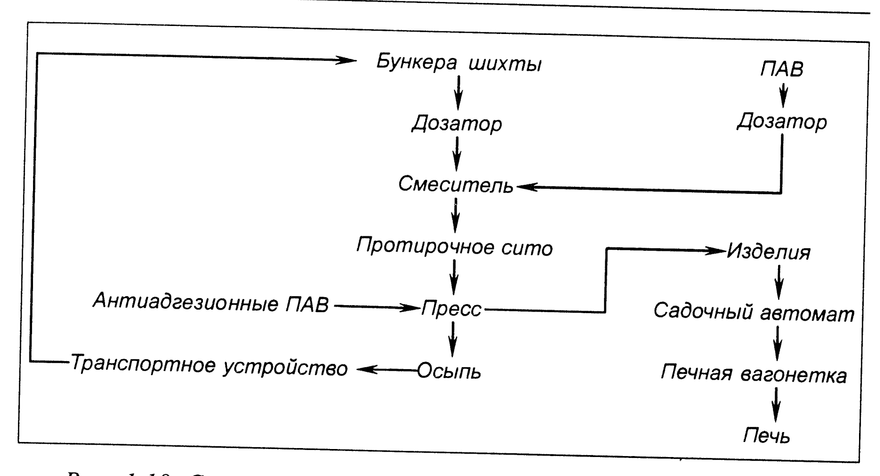


Рис. 1.19. Схема полусухого прессования огнеупорных изделий

Выталкивание изделия происходит в сжатом состоянии или когда верхний пуансон несколько отходит от верхней плоскости сырца. Уплотнение массы достигает некоторого предела, называемого критической плотностью, когда объем твердых частиц и жидкости составляет 100 %, так как твердые частицы и вода при прессовании не сжимаются. Давление, при котором наступает критическая плотность, называют критическим.

Возможная величина прессового давления, скорость нарастания давления, продолжительность и паузы прессования зависят от конструкции пресса. Уплотнение сырца зависит от свойств массы, усилия прессования, конструкции пресса и формы прессуемого изделия (форма и размеры изделий определяются конфигурацией и размерами пресс-формы). Поскольку при дальнейшей обработке материала (при сушке и обжиге) размеры спрессованных изделий обычно изменяются вследствие роста или усадки изделий, то размеры пресс-формы рассчитывают соответственно с этими изменениями. Данные для этих расчетов получают опытным путем. Для облегчения выталкивания изделий пресс-формы выполняют с небольшой (до 1 мм) конусностью в направлении выталкивания (технологическая конусность). В процессе прессования увеличиваются контактная поверхность между частицами и их сцепление, уменьшаются пористость, размер крупных пор и увеличивается общая удельная поверхность пор. При недостаточном давлении в грубозернистых массах образуются поры, заклинивания, своды.

Компоненты массы в процессе прессования частично перераспределяются. Это выражается в переориентации частиц, причем широкие сечения частиц и пор располагаются в плоскостях, параллельных плоскости прессования. Образуется анизотропная структура, которая остается и после обжига и обусловливает анизотропию некоторых свойств. Одним словом, при прессовании формируется текстура огнеупорных изделий. В табл. 1.12 показано изменение показателей текстуры в зависимости от увеличения прессового давления.

Таблица 1.12. Изменение свойств сырца при повышении давления прессования от 30 до 200 МПа

Сырец	Уменьшение пористости, % (отн.)	Уменьшение среднего размера пор, число раз	Увеличение удельной поверхности пор, число раз
Динасовый	14	1,5	1,3
Периклазохромитовый	33	2,4	1,6
Периклазовый	28	3,3	2,2
Шамотный	22	5,0	3,0

При давлении выше критического получается брак – перепрессовка, выражающаяся в расслоении и образовании характерных трещин в изделии. Воздух, содержащийся в массе, особенно при прессовании тонкодисперсных масс, обладающих малой газопроницаемостью, сжимается. Сжатый воздух, расширяясь, создает растягивающие усилия, ослабляет сцепление между частицами и тем самым обусловливает образование разрывов в сырце. Из шамотных масс уже при давлении 2 МПа удаляется 85–95 % воздуха, однако дальнейшее удаление воздуха затруднено. При давлении даже ниже критического давление запрессованного воздуха доходит до 0,98–1,475 МПа, а при критическом давлении – до 9,8 МПа. Поэтому из массы целесообразно удалять воздух, что достигается применением паузы в конце прессования. При полусухом прессовании объем получаемого изделия обычно в 1,5–2,0 раза меньше объема свободно насыпанной массы.

Вода при прессовании участвует в передаче давления. Величина критического давления резко уменьшается при повышении влажности. Но нужно иметь в виду, что, хотя у влажных масс уплотнение и достигается при значительно меньших давлениях, увеличение содержания воды в массе сверх некоторого оптимального количества

недопустимо, так как удаляемая при сушке влага увеличивает пористость сырца. Массы с излишней влажностью при известных давлениях прессования ведут себя как упругое тело, объем которого после снятия приложенного давления восстанавливается, поэтому переувлажненные массы легко перепрессовываются.

Давление $p_{общ}$, необходимое для получения при прессовании сырца определенной кажущейся плотности, складывается из следующих основных частей:

давления p_1, требуемого для уплотнения массы до заданной пористости изделия при равномерном распределении давления и при отсутствии потерь на трение частиц о стенки формы;

потери давления p_2 на трение массы о стенки пресс-формы;

избыточного давления p_3, вызываемого неодинаковым воздействием давления в отдельных участках на прессуемую массу вследствие неравномерности ее влажности, неоднородности зернового состава и различной загрузки пресс-форм.

Следовательно, $p_{общ} = p_1 + p_2 + p_3$. Определить эти значения расчетным путем затруднительно. Давление $p_{общ}$ зависит от состава массы, ее зернистости, влажности, а также от формы и размеров изделий и определяется приближенно опытным путем.

При давлении прессования в интервале 10–200 МПа (до появления упругой отдачи сырца) зависимость между пористостью сырца и давлением прессования по Бережному выражается формулой

$$\varepsilon = a - b \lg p, \qquad (1.51)$$

где ε – истинная пористость; a, b – постоянные константы; p – давление прессования.

Постоянная a характеризует пористость массы перед прессованием и для всех масс ориентировочно составляет примерно 50 %. Постоянная b отражает способность масс к уплотнению, она зависит от состава и реологических свойств массы; во многих случаях при давлении около 100 МПа $b = 15$. Подставляя средние значения постоянных a и b в уравнение (1.51) и принимая давление прессования 100 МПа, получаем значение пористости, характерное для полусухого прессования многих масс: $\varepsilon = 50 - 15\lg \cdot 100 = 20$ %. При более мелком зерновом составе повышаются значения обеих постоянных. Для получения сырца минимальной пористости при данном давлении находят опытным путем такой состав массы и способ ее переработки, при которых значение отношения a/b будет наименьшим.

Для определения постоянных уравнения (1,51) в каждом конкретном случае в опытном порядке прессуют одну и ту же массу при двух

различных (желательно с отношением 1:5) давлениях. Определив опытным путем давление и истинную пористость, решают систему уравнений и находят значения постоянных.

Распределение давления по вертикали, т. е. параллельно направлению прессового усилия, подчиняется уравнению Баландина

$$p_h = p_0 \exp[-k(h/R_r)], \qquad (1.52)$$

где p_h – удельное давление на уровне h от прессующего пуансона; p_0 – удельное давление у поверхности пуансона, $h = 0$; k – коэффициент трения, равный $f'\mathrm{tg}^2(45° - \varphi/2)$, где f' – коэффициент внешнего трения массы о стенки формы; φ – угол естественного откоса (коэффициент внутреннего трения); h – расстояние от прессующего пуансона, в пределе – толщина сырца; $R_г$ – гидравлический радиус.

Из выражения (1.52) получаем

$$\beta = p_h/p_0 = \exp[-k(h/R_г)], \qquad (1.53)$$

где β – степень неоднородности сырца, $\beta < 1$.

Степень неоднородности, или пропрессовка, зависит от внутреннего и внешнего трения и геометрии сырца[1]. Это существенный недостаток полусухого прессования, не позволяющий получать равномерное по пористости изделие большой высоты.

Напишем формулу Бережного для верхней и нижней части прессовки: $\varepsilon_0 = a - b \lg p_0$ и $\varepsilon_h = a - b \lg p_h$. Подставим в последнее уравнение значение p_h из формулы (1.52):

$$\varepsilon_h = a - b \lg\{p_0 \exp[-k(h/R_г)]\} = a - b \lg p_0 + bk(h/R_г) \lg e.$$

Заменив $a - b \lg p_0 = \varepsilon_0$ и обозначив постоянные через C, получим уравнение Попильского и Смоля:

$$\varepsilon_h = \varepsilon_0 + Ch/R_г, \qquad (1.54)$$

где $R_г$ – гидравлический радиус, $R_г = 2F/U$ (F – площадь сечения, U – периметр).

Формулы (1.52)–(1.54) справедливы при $h/R < 6$; они позволяют сделать важные для технологии выводы.

Одинаковая кажущаяся плотность спрессованных изделий, т. е. пропрессовка, обусловливается в основном отношением $h/R_г$, а не только высотой изделия. Следовательно, во всех случаях высота прессуемых

---

[1] Коэффициент трения массы о стенки стальных пресс-форм $f' \approx 1{,}3$; применение специальных антифрикционных материалов снижает коэффициент трения и существенно увеличивает пропрессовку.

изделий может быть увеличена без всякого ущерба для пропрессовки, если одновременно площадь прессования возрастет в той же пропорции.

Практически допускается разница плотности сырца между верхом и низом в пределах 1–2 %.

Неравномерность пористости наблюдается и в горизонтальных сечениях сырца. Наибольшая плотность в верхних горизонтальных сечениях сырца получается у стенок пресс-формы; она уменьшается в направлении к центру. В нижних горизонтальных сечениях, наоборот, у стенок плотность меньше, чем в центре. Такое распределение плотности обусловлено действием сил внешнего трения. Углы и ребра в верхней части сырца плотнее и прочнее, чем в нижней, в средней по высоте части создается зона равнопрочности. Радикальным средством снижения неоднородности плотности является двустороннее давление.

При полусухом прессовании происходит прилипание масс к рабочим поверхностям пластин пуансонов. Снижению прилипания способствуют подогрев ТЭНами рабочих поверхностей пластин пуансонов пресса, напыление форсунками высокодисперсных материалов с низким поверхностным натяжением. В первом случае на границе сырец – пластина образуется паровоздушная прослойка, уменьшающая прилипание масс. Уменьшают прилипание антифрикционные материалы (например, тефтол) и высокая чистота обработки рабочих поверхностей пластин пресс-форм. Введение в состав масс некоторых пластификаторов и ПАВ улучшает пропрессовку изделий. Более крупный зерновой состав порошка и до известного предела большая влажность улучшают пропрессовку. При прессовании изделий разной высоты и с выступами (клиновых, фасонных) происходит перераспределение массы между различными частями сырца, следовательно, пропрессовка зависит от его конфигурации.

В механических прессах расстояния между пуансонами при их максимальном сближении постоянны, поэтому и толщина изделий получается постоянной. Кажущаяся плотность спрессованного сырца зависит только от свойств массы и глубины засыпки пресс-формы, а не от длительности прессования. Длительность прессования в этом случае влияет на выравнивание напряжений в сырце и частично на удаление воздуха. При этом кажущаяся плотность изделий $\rho_{каж}$ линейно изменяется с увеличением глубины загрузки h:

$$\rho_{каж} = Bh - A, \quad (1.55)$$

где A и B – постоянные.

От постоянства засыпки пресс-формы зависит и постоянство свойств изделий. В конструкциях современных прессов предусматриваются автоматические схемы, обеспечивающие постоянство толщины сырца. Возможны два способа стабилизации толщины сырца. По первому из них прессование ведется до тех пор, пока в прессующей системе не создается максимальное давление, которое сбрасывается после определенной выдержки. При отклонении толщины сырца от заданной величины производится регулирование засыпки. Второй способ заключается в том, что прессование ведется до получения постоянного размера сырца, после чего осуществляется сброс давления. Если при этом величина давления отклоняется от заданного, производится регулирование засыпки. Оба способа применимы для гидравлических прессов, второй способ применим также для коленно-рычажных.

Принципиальная разница в способах заключается в следующем: при прессовании до постоянного давления некоторое число прессовок может иметь отклонения по размеру; при прессовании до постоянного размера могут наблюдаться отклонения по кажущейся плотности. Возникает вопрос, какие отклонения более допустимы в службе огнеупоров? Ответ зависит от условий службы и требований стандарта. Что касается стандартов, то требования по размерам более жестки, чем по кажущейся плотности. Например, по стандартам отклонения по размерам допускаются не более 1 мм при измерении 100 мм. Это очень жесткое требование. При ручном регулировании толщины лишь примерно 50 % изделий удовлетворяют этому требованию.

При прессовании на гидравлических прессах, работающих от аккумулятора давления, средняя кажущаяся плотность сырца зависит от величины давления, свойств массы и времени действия прессового давления, а не от глубины загрузки пресс-формы. При этом зависимость $p = f/(\tau)$ выражается формулой

$$\rho = \rho_0 + A\lg(B_\tau + 1). \quad (1.56)$$

Определив опытным путем начальную кажущуюся плотность $\rho_{каж}$ при τ_0 и ρ при различных значениях τ, находят постоянные A и B, и из графика $p = f/(\tau)$ определяют необходимое время. Поэтому для получения изделий с одинаковыми свойствами на гидравлических прессах необходимо обеспечить постоянную длительность прессования.

Во всех случаях кажущаяся плотность свежесформованного сырца может служить характерным показателем эффективности процесса прессования. При прессовании внешнее давление уравновешивается внутренним напряжением. Внутренние упругие силы действуют в основном в направлении, обратном приложенному давлению пресса, а в боковом со стороны стенок они уравновешиваются реакцией послед-

них. При снятии давления внутренние упругие силы освобождаются, и под их действием сырец стремится расшириться. Примером может служить тот факт, что стопорные и литниковые трубки, а также и другие изделия подобной формы легко снимаются с внутренних стержней.

Поскольку внутренние упругие силы имеют большее значение в направлении прессового давления, именно в этом направлении происходит более заметное расширение сырца после прессования. Упругое расширение составляет (по высоте) от 1–2 до 7–8 %. Причиной упругого расширения, кроме упругих сил твердого тела, как уже отмечалось, является расширение запрессованного воздуха. В упругом расширении проявляется также действие капиллярных явлений второго рода. Поэтому если твердые частицы покрыть гидрофобным ПАВ, то упругое расширение сырца заметно уменьшается.

Упругие свойства пластинчатых частиц графита, вермикулита или каолинита зависят от ориентации относительно направления прессового усилия. Пластинки, расположенные параллельно усилию прессования, оказывают большее упругое расширение, чем расположенные перпендикулярно. Пластинки, расположенные перпендикулярно усилию прессования, разрушаются по плоскостям спайности. Относительное количество горизонтально (001) и вертикально (020) расположенных частиц каолина в сырце выражается индексом текстуры I и определяется рентгенографически $I = I_{(001)}/I_{(020)}$, где $I_{(001)}$ – интенсивность интерференции отражения от плоскостей (001); $I_{(020)}$ – то же от плоскостей (020).

Установлено для некоторых глин, что при их сушке до остаточной влажности приблизительно до 2 % упругие свойства существенно ухудшаются и в дальнейшем при увлажнении этой глубины до 8 % не восстанавливаются[1]. Это обстоятельство позволяет использовать для связки глины с высоким индексом текстуры, однако практическое использование таких глин ограничивается большим пылеобразованием, что требует больших затрат на герметизацию оборудования и пневмотранспорт глины.

Упругая деформация пластин пресс-форм также вызывает упругое расширение сырца и образование трещин при выталкивании сырца из формы. Неравномерное упругое расширение и недостаточная прочность сырца приводят к образованию трещин на изделиях, расположенных в плоскостях, перпендикулярных усилию прессования. На величину упругого расширения влияет скорость снятия давления.

[1] При обжиге глин на шамот упругие свойства еще в большей степени ухудшаются, но полностью не исчезают.

Опытным путем установлено, что зависимость прочности сырца σ из одной и той же массы от величины давления прессования p выражается формулой

$$\sigma = Ap^b, \tag{1.57}$$

где A и b – константы.

Предел прочности при сжатии обожженных изделий во многих случаях пропорционален приблизительно корню квадратному из давления прессования. На прочность сырца влияют не только прессовое давление, но и зацепление частиц, адгезия, заклинивание и т. п. Прочность сырца увеличивается с ростом размера и количества крупной фракции. Крупные фракции (1–3 мм) лучше передают давление (пропрессовка), препятствуют образованию трещин в плоскости, перпендикулярной усилию прессования, так как по крупным зернам в одной плоскости трещине пройти труднее. Однако крупные фракции в дальнейшем при обжиге труднее спекаются, поэтому применяют так называемый «ложный» зерновой состав. В этом случае крупные зерна состоят из мелких частиц, прочно сцементированных тем или другим методом.

С помощью полусухого прессования обычно получают сырец открытой пористостью около 20 %. Давление прессования при этом достигает 100 МПа. Для получения сырца с открытой пористостью 10 % потребовалось бы в соответствии с формулой (1.51) давление $\lg p = (50-10)/6{,}6 = 6$, $p = 1000$ МПа ($a = 50$, $b = 6{,}6$). Прессов, развивающих такое давление, в технологии огнеупоров не применяют. Высокое давление получается при прессовании методом взрыва. Например, порошки оксида магния размером 45 мкм при взрыве под давлением 42 ГПа уплотняются до плотности 96 и 95 %. Обычно применяемое давление прессования значительно ниже предела прочности при сжатии прессуемого материала. Но на площадке контакта зерен оно может быть и выше, поэтому при полусухом прессовании происходит измельчение материала.

В некоторых случаях применяют двойное прессование. Суть его заключается в следующем. При первом прессовании мелкозернистой массы при высоком давлении сырец, естественно, получается с перепрессовочными трещинами. Затем на этом же прессе сырец переталкивают в другую пресс-форму, несколько большую по длине и ширине, но равного объема с первой пресс-формой, прессуют (второй раз); сырец при этом распрессовывается, трещины устраняются. Метод позволяет прессовать мелкозернистые массы, что улучшает их спекание; производительность пресса при этом уменьшается в 2 раза.

В гидравлических прессах давление прессования измеряют манометрами, показывающими давление в гидросистеме. Давление прес-

сования в этом случае соответствует показанию манометра, умноженному на площадь поршня пресса и деленному на площадь прессуемого изделия. Давление в механических прессах определяют посредством гидравлических методов с манометрами, которыми снабжаются некоторые прессы, или по силе тока двигателя. Для исследования распределения давлений внутри прессуемого изделия используют электрические месдозы и крешеры.

Прессы, предназначенные для полусухого прессования огнеупорных изделий, в соответствии с современными требованиями должны обеспечивать: 1) достаточное прессовое усилие; 2) регулируемое и автоматически поддерживаемое (на неизменном уровне) прессовое давление; 3) автоматически поддерживаемое постоянство толщины изделия (в пределах допуска); 4) автоматический съем спрессованных изделий; 5) режим прессования, позволяющий осуществлять паузы во время прессования; 6) достаточно высокую производительность.

Конструкции прессов должны обеспечивать определенную скорость нарастания давления. В начальном периоде скорость движения пуансонов допускается до 100 мм/с, во втором периоде прессования (заполнение пустот между зернами) 8–9 мм/с. После этих двух периодов упругого расширения сырца еще не происходит. На заключительном периоде, когда возникает зацепление частиц, пуансоны должны двигаться со скоростью не более 1 мм/с. Выдержка (пауза) прессования после второй стадии при прессовании обычных грубозернистых масс не дает эффекта. Выдержка после третьей стадии выравнивает давление и уменьшает упругое расширение. Опыт показывает, что прессование при низких скоростях не улучшает плотности сырца. Сравнение работы прессов различных конструкций показывает, что для прессования массовых изделий (в том числе и периклазовых) наиболее эффективны гидравлические прессы.

Механизация съема с пресса и укладки сырца на печные вагонетки осуществляется по различным схемам. При расположении печных вагонеток непосредственно вблизи прессов и при прессовании однотипных изделий применяются автоматические съемники и манипуляторы. При отдаленном расположении садочных мест изделия со стола пресса снимаются механически и формируются в укрупненный элемент садки (ряд, столбик, слой); укрупненный элемент транспортируется к садочным местам, где манипулятором укладывается на печную вагонетку.

Вместе с тем в производстве имеются операции, в которых задача снять – поставить должна решаться в условиях часто меняющегося потока разнотипной продукции, обладать большей гибкостью и приспособляемостью к разным типам изделий и к меняющимся координатам позиции, на которую изделие устанавливается. Примером такой ситуации может служить съем сырца сложных и особосложных фасонных изделий с фрикционных и гидравлических прессов с укладкой их непосредственно на поддон, формирование пакетов из клиновидных изделий и пр. Такими гибкими средствами технологического оснащения являются промышленные роботы. В огнеупорной промышленности применяют роботы «Универсал-5» и «Универсал-15» соответственно грузоподъемностью 5 и 15 кг. Они обладают сравнительно небольшой производительностью – 5–6 рабочих циклов за 1 мин и их целесообразно применять на операциях съема и перекладки сырца сложных и особосложных фасонных изделий.

1.5.4. Пластическое формование

Способ формования заключается в следующем. Массу влажностью более 16 % предварительно уплотняют на ленточном прессе, из которого она выходит в виде непрерывной ленты требуемой формы, разрезаемой затем на заготовки нужного размера. В дальнейшем заготовки доформовывают на допрессовочных прессах. Таким образом изделиям придают правильную форму и точные размеры. Сырец при допрессовке практически не уплотняется. Технологическая схема пластического прессования (формования) представлена на рис. 1.20. Главным агрегатом этой схемы является ленточный пресс.

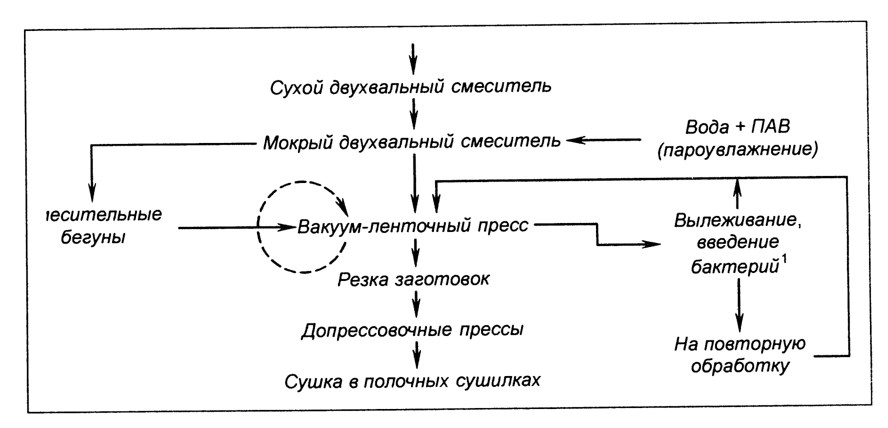


Рис. 1.20. Схема пластического формования

[1] Обогащение глин от примесей SiO_2 с помощью бактерий.

Особенности движения массы в ленточных прессах, зависящие от конструкции пресса и свойств масс, являются причиной неравномерного уплотнения массы, выходящей из пресса. Эти особенности заключаются в следующем. Под действием винтовых лопастей пресса масса совершает вращательное и поступательное движения. При этом скорость перемещения периферийных слоев массы, соприкасающихся с внутренней поверхностью корпуса пресса, меньше за счет возникающих сил трения. Местное торможение предопределяет различие частоты вращательного движения для периферийных и центрального слоев массы. Собственно прессование (уплотнение) массы происходит между последним (нажимным) витком и материалом, введенным в прессовую головку за предыдущий оборот винта; при этом масса наслаивается по спирали. Слои массы затем деформируются и приобретают параболическую форму.

Описанное движение массы в ленточном прессе и обусловливает образование дефектной структуры в изделиях – возникновение эллиптических и S-образных трещин. В некоторых конструкциях прессов перед головкой имеется виброрешетка; под влиянием вибрации пластическая масса разжижается, и слоистая структура разрушается.

Величина прессового давления в ленточных прессах зависит от реологических свойств массы и в первую очередь от ее влажности, пластичности связки и степени отощения. С увеличением влажности и пластичности всей массы величина прессового давления уменьшается. Прессовое давление зависит также от диаметра корпуса пресса, длины прессовой головки и мундштука. С увеличением размеров этих частей пресса давление возрастает. Прессовое давление в ленточных прессах при переработке шамотных масс в зависимости от конструкции пресса и свойств массы составляет 1,0–1,5 МПа.

Производительность прессов при диаметре корпуса 450 мм и частоте вращения лопастного винта 25 об/мин составляет 10–12 т/ч, или 2500–3000 заготовок нормальных размеров изделий малого размера, при расходе энергии 3,5–4,0 кВт·ч/т. Производительность ленточного пресса может быть рассчитана при скорости ленты 60–100 мм/с по формуле

$$Q = \pi/4[(D^2 - d^2)(S - \delta)(1 - \beta)]nK, \qquad (1.58)$$

где β – относительное уменьшение массы, получающееся в результате уплотнения; n – частота вращения лопастного вала; D и d – наружный диаметр лопасти и выжимной ступицы соответственно; S и δ – шаг лопасти и ее толщина соответственно; K – коэффициент, учитывающий недостаточность подачи массы, ее проворачивание и возврат, $K = 0{,}20 \div 0{,}35$.

Для уменьшения трения массы о стенки в мундштук для смазки подается вода или пар; имеются мундштуки с электросмазкой. Эффект смазки в данном случае проявляется вследствие электроосмотических явлений. Когда смазки недостаточно или масса имеет неравномерную влажность, на брусе, выходящем из мундштука, образуются рваные ребра или рваная поверхность; этот вид брака называют «драконовым зубом».

Вакуумный ленточный пресс представляет собой систему из двух последовательно соединенных обычных прессов. В первом прессе масса лопастным винтом транспортируется и продавливается через специальную вакуум-решетку. В вакуум-камере при переработке шамотных масс поддерживается разрежение 91–93 кПа (до 90–95 % абсолютного вакуума). Из вакуум-камеры обезвоздушенная масса вторым лопастным винтом продвигается в головку и в мундштук второго пресса, в котором окончательно уплотняется и принимает форму бруса. Масса после обезвоздушивания становится более пластичной, формоустойчивой, плотной и прочной, так как воздух отощает глиняную массу и уменьшает связь между частицами. Пористость сырца, изготовленного из обезвоздушенных масс, меньше, а кажущаяся плотность его больше примерно на 4,0–4,5 % по сравнению с изделиями, отпрессованными без предварительного удаления воздуха. Обезвоздушивание масс в вакуум-прессах все же полностью не устраняет структурные дефекты в брусе, но значительно уменьшает брак изделий по структуре.

Длина и ширина пресс-формы допрессовочного пресса несколько больше, чем у заготовки, а ее высота должна немного превышать наименьшее расстояние между верхним и нижним пуансонами допрессовочного пресса. Если объем заготовки превышает объем пресс-формы при минимальном расстоянии между пуансонами, то масса будет испытывать несколько большее давление по сравнению с развиваемым в ленточном прессе и может дополнительно уплотняться. Практически уплотнения массы не происходит вследствие частичного выхода ее через специальные отверстия диаметром 6–8 мм в пресс-форме или из-за неплотного прилегания пуансона к ее стенкам. Для этой цели служит также механизм компенсационного хода пуансонов, имеющийся у некоторых прессов.

Брак, получающийся при допрессовке пластичных заготовок (затяжка углов, недопрессовка, косой срез, прилипание к пуансонам и др.), выявляется сразу, и дефектные изделия отсортировывают. Однако внутренние трещины, возникающие из-за перемещения пластичной массы в заготовке, часто выявляются только после сушки. Это пе-

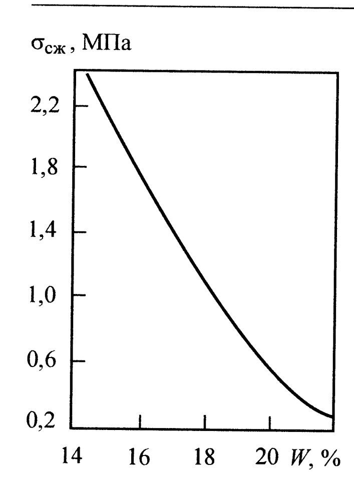


Рис. 1.21. Зависимость критического давления $\sigma_{сж}$ ленточного пресса от влажности массы W

ремещение будет тем больше, чем больше давление при допрессовке сравнительно с давлением в ленточном прессе. Поэтому давление при допрессовке должно лишь незначительно превышать давление в ленточном прессе, которое следует принимать близким к критическому. При переработке шамотных пластичных масс величина этого превышения составляет 10–15 % и зависит от влажности массы. Зависимость между влажностью и критическим давлением пресса для массы одного вида показана на рис. 1.21.

При допрессовке пластичных заготовок трудно одновременно обеспечить постоянство размеров изделий, что считается органическим недостатком прессования на вакуумном ленточном прессе. На качество допрессовки большое влияние оказывают состояние пластин пресс-форм и смазка их, а также смазка заготовок. Зазор между пластинами и пуансонами пресс-формы не должен превышать 0,5–1,0 мм; нарушение этого приводит к образованию заусенцев на изделиях. Смазка необходима для устранения прилипания массы к деталям пресс-формы; с этой целью применяют 2 %-ный раствор стеарина в керосине. Допрессовочные прессы развивают давление 1–6 МПа при исходной влажности заготовок 17–20 %.

Реологические свойства пластичных масс. Реология – наука о деформациях и текучести вещества[1]. Деформацией называют относительное смещение частиц материального тела без нарушения непрерывности самого тела. Если деформация идет непрерывно, то это значит, что материал течет. По характеру различают течения: Ньютона, Бингама, Шведова и др. Течение может быть вязким (ньютоновским), когда оно происходит под действием сил, как бы малы они ни были. Отношение разности скоростей течения слоев жидкости к расстоянию между слоями выражается уравнением Ньютона

[1] Все процессы технологии огнеупоров, включая спекание, могут быть рассмотрены и количественно описаны с реологической точки зрения. В этом разделе учебника изложены лишь реологические свойства пластичных масс.

$$P = \eta(\Delta U/\Delta x), \tag{1.59}$$

где P – давление; η – динамическая вязкость; $1/\eta$– текучесть; ΔU – изменение скорости течения от слоя к слою; Δx – расстояние между слоями.

Так текут многие жидкости и жидкие среды. Структурированные системы, к которым принадлежат огнеупорные массы, не подчиняются уравнению Ньютона. По Бингаму, течение структурированной системы (тело Бингама) начинается только тогда, когда под влиянием некоторого давления P_k, называемого пределом текучести, структура разрушается. Такое течение называют пластическим (бингамовским). Считается, что структура тела Бингама под влиянием P_k мгновенно и полностью разрушается, и тело Бингама превращается в жидкость:

$$P = P_k + \eta(\Delta U/\Delta x). \tag{1.60}$$

Во многих структурированных системах, например в глиняных и других огнеупорных массах, мгновенного и полного разрушения структуры не наступает, и процесс разрушения структуры идет постепенно (тело Шведова). На участке P_{min} – A (рис. 1.22) происходят постепенное разрушение структуры и течение частично структурированной системы. Разрушения структуры, однако, здесь незначительны, и при снятии давления структура тиксотропно (т. е. сама по себе) восстанавливается. На участке A – B происходит вязкое ламинарное течение, выше точки B – турбулентное.

На кривых зависимости скорости течения и вязкости от давления отмечают следующие характерные точки (рис. 1.23): P_{k_1} – условный статический предел текучести; P'_r – условная граница неразрушенной структуры (проекция точки пересечения касательной с кривой). На участке P_k – P'_r структура изменяется незначительно. Вязкость массы в интервале этих значений давления называется шведовской, или максимально пластической, вязкостью η^*_0. При давлении от P'_r до P_{k_2} вязкость лавинообразно снижается, при давлении более P_{k_2} падение вязкости выравнивается. Вязкость при P_{k_2} – P_m называют бингамовской, или наименьшей пластической вязкостью; P_{k_2} – условный

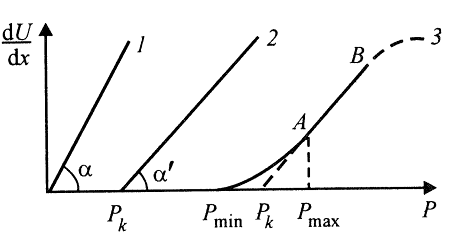


Рис. 1.22. Зависимость между dU/dx и P:

1 – для ньютоновской жидкости; *2* – для тела Бингама; *3* – для структурированной системы

динамический предел текучести (пересечение касательной с осью абсцисс); P_m – условная граница предельно разрушенной структуры. Для огнеупорных глин $P_m \approx (85\pm25)$ кПа. При усилиях сдвига более 0,1 МПа глиняная масса окончательно разрывается. Вязкость при больших давлениях не зависит от давления и остается постоянной (η_m).

Таким образом, тело Шведова характеризуется: 1) значениями вязкости – наибольшей вязкостью неразрушенной структуры, наименьшей постоянной для полностью разрушенной структуры η_m и эффективной, или структурной, вязкостью, которая в зависимости от приложенного давления может иметь наибольшие значения η_0^* (шведовская) или наименьшие η_m^* (бингамовская): $\eta_0 > \eta_0^* > \eta_m^* > \eta_m$; 2) граничными напряжениями – условной границей неразрушенной структуры P_r' и условной границей предельно разрушенной структуры P_m; 3) пределами текучести – условным статическим P_{k_1}, условным динамическим P_{k_2} и истинным P_k.

Указанными характеристиками не исчерпываются реологические свойства пластичных масс. Образцы масс испытывают на деформацию при нескольких постоянных давлениях на специальном приборе – эластовискозиметре. Пластинку из испытуемой массы толщиной 5–6 мм после вылеживания в эксикаторе над водой в течение 1 сут сжимают сначала под нагрузкой 1 Н, замечают изменение деформации по времени. Затем снимают нагрузку и фиксируют деформацию без нагрузки. По этим данным строят график (рис. 1.24); также строят графики при других нагрузках.

Как только к образцу прикладывается нагрузка, мгновенно в течение долей секунды возникает деформация. Эту деформацию называют

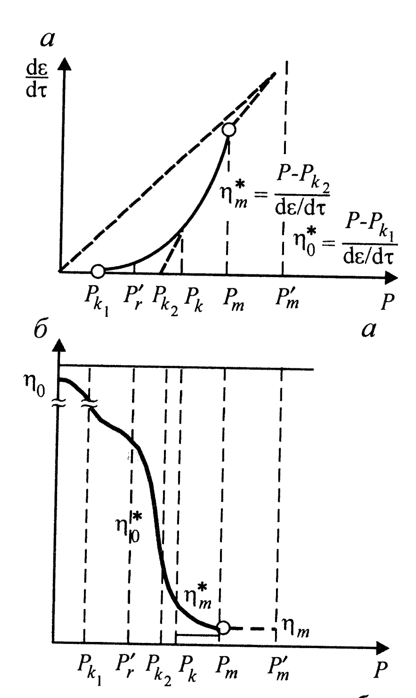
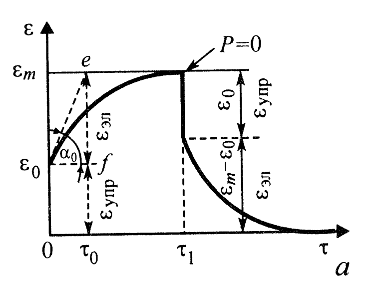


Рис. 1.23. Реологические кривые твердообразных (пластических) систем. Зависимости скорости текучести (*а*) и вязкости (*б*) от напряжений сдвига для масс с пластической вязкостью:

$\eta_m^* = (P - P_{k_2})/(d\varepsilon/d\tau)$ – наименьшая;
$\eta_0^* = (P - P_{k_1})/(d\varepsilon/d\tau)$ – максимальная



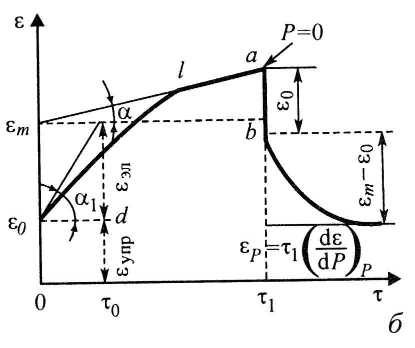


Рис. 1.24. Кривые скорость текучести (относительный сдвиг) – время при постоянных величинах напряжения сдвига:

а – $P < P_{k_1}$; *б* – $P > P_{k_1}$

мгновенно-упругой $\varepsilon_{упр}$; она вполне обратима. Затем в течение 3–10 мин (при той же нагрузке) деформация замедляется и останавливается на определенном уровне.

Замедленная деформация состоит из эластической и пластической. Эластическая деформация $\varepsilon_{эл}$ при снятии нагрузки восстанавливается, а пластическая $\varepsilon_{пл}$ не восстанавливается. Упругая и эластическая деформации происходят без разрушения структуры массы, пластическая – с частичным разрушением структуры, но она не нарастает со временем и находится в тиксотропном равновесии: тиксотропное разжижение ↔ тиксотропное упрочнение. Общая деформация равна сумме упругой, эластической и пластической:

$$\varepsilon = \varepsilon_{упр} + \varepsilon_{эл} + \varepsilon_{пл}. \quad (1.61)$$

Свойства масс характеризуются тем, какая из трех видов деформации будет преобладать, какая будет на втором месте и какая самая меньшая. Очевидно, что число структурных групп масс будет равно числу перестановок из трех: $P_3 = 3! = 1 \cdot 2 \cdot 3 = 6$.

После накопления данных зависимостей $\varepsilon_{упр}$ и $\varepsilon_{эл}$ от нагрузки строят соответствующие графики. Зависимость $\varepsilon_{упр} = f(P)$ изображается прямой линией, тангенс которой равен условно-мгновенному модулю упругости (сдвига): $E_1 = P/\varepsilon'_{упр}$. Зависимость $\varepsilon_{эл} = f(P)$ также изображается прямой, тангенс которой является эластическим модулем: $E_2 = P/\varepsilon'_{эл}$. Отношение $\lambda = E_1/(E_1 + E_2)$ называют эластичностью массы. Для хорошо формующихся масс $\lambda \geq 0{,}64 \div 0{,}65$. Из графика $\Delta\varepsilon_{пл}/\Delta\tau = f(P)$ находят условный статический предел текучести P_{k1} (или P_{min}) как отрезок на оси P, соответствующий началу деформации.

Отношение

$$\eta_0^* = \left(P - P_{k_1}\right) / \left(\Delta\varepsilon'_{пл} / \Delta\tau\right) \quad (1.62)$$

есть наибольшая пластическая, или шведовская, вязкость. В вышеприведенных выражениях $\varepsilon'_{упр}$, $\varepsilon'_{эл}$, $\varepsilon'_{пл}$ – относительные деформации, т. е. отношения абсолютной деформации к толщине деформируемого образца в моменты соответственно мгновенно-упругой, эластической и пластической деформации. Отношение условного статистического предела текучести к шведовской вязкости называют пластичностью П керамических масс по Волоровичу П, $с^{-1}$:

$$П = P_k/\eta_0^*. \quad (1.63)$$

Для хорошо формующихся масс значение П составляет $2{,}0\cdot10^{-6}$ – $2{,}5\cdot10^{-6}с^{-1}$.

И, наконец, отношение

$$\theta = \eta_0^*/(E_1 + E_2) \quad (1.64)$$

называют периодом релаксации – это время, характеризующее скорость уменьшения до любых малых величин начального напряжения при постоянной величине деформации, т. е. это время, в течение которого напряжение в теле уменьшается в $1/e = 0{,}368$ раз от своего первоначального значения. Для огнеупорных масс $\theta > 300$ с.

Значение реологических характеристик пластичных масс заключается в том, что зависимость между напряжением сдвига и степенью разрушения структуры позволяет установить величину допускаемых напряжений сдвига в процессе формования. Реологические свойства масс изменяются в зависимости от влажности, зернового состава, кислотности и ПАВ.

1.5.5. Шликерное литье

Шликерное литье представляет собой метод формования изделий из шликеров. Шликерами называют высококонцентрированные суспензии порошкообразных материалов в жидкости. Шликер содержит твердую, жидкую фазы и добавки, улучшающие его свойства. Различают следующие основные способы шликерного литья: литье в пористые гипсовые формы, формование из шликеров электрофоретическим методом, литье из термопластичных шликеров и центробежное формование из высококонцентрированных суспензий.

Сущность формования методом шликерного литья заключается в следующем. Шликер заливают в пористую гипсовую форму. Вода из шликера под действием капиллярных сил проникает в поры формы, а твердая фаза отлагается и упаковывается на стенках (происходит

набор тела заготовки). После набора массы до требуемой толщины избыток шликера удаляют, заготовку предварительно подсушивают, затем извлекают из разъемной формы, сушат и обжигают. Метод шликерного литья применяют для получения тонкостенных изделий или изделий больших размеров и сложной формы.

Шликер готовят следующими методами: одностадийным – непосредственным мокрым помолом твердого компонента, двухстадийным – предварительным сухим помолом твердого компонента и затем мокрым домолом; суспендированием – смешением порошка сухого помола с жидкостью; методом дополнительного насыщения при введении в суспензию (иногда в 2–3 этапа) соответствующего порошка с последующим перемешиванием.

Частицы шликера (~10^{-4} см) намного крупнее коллоидных (10^{-5}–10^{-7} см), но шликер в целом как суспензия обладает некоторыми свойствами коллоидных веществ: частицы шликера несут двойной электрический слой, или сольватную оболочку; коагулируют; образуют пространственные коагуляционные структуры, способные к синерезису (выделению дисперсионной среды – воды); обладают тиксотропией, т. е. ожижаются при механическом перемешивании и переходят обратно в структурированное состояние при покое. Качественный шликер должен обладать требованиями, некоторые из которых противоречивы: иметь хорошую текучесть, высокую седиментационную и агрегативную устойчивость, хорошую заполняемость формы, высокую концентрацию твердой фазы и т. п. При этом шликер не должен обладать тиксотропией и дилатансией, появление которых связано с изменением вязкости шликера во времени.

Количественно суспензия характеризуется содержанием в ней твердой части C_V, жидкой C_W и газообразной C_g. Важнейшей характеристикой суспензии является предельная (критическая) концентрация суспензий $C_{Vкрит}$, под которой понимают такую объемную концентрацию твердой фазы, когда суспензия переходит в состояние отливки. Величина $C_{Vкрит}$ определяется выражением

$$C_{Vкрит} = \rho_{отн}(1 - Z_V^c). \quad (1.65)$$

где Z_V^c – объемная усадка при сушке; $\rho_{отн}$ – относительная плотность отливки.

Величина $C_{Vкрит}$ зависит прежде всего от химической природы твердого вещества. Например, для суспензий на основе SiO_2, $A1_2O_3$, ZrO_2 и MgO_2, характеризующихся значениями ионного потенциала[1]

[1] Ионным потенциалом называют отношение заряда (валентности) катиона к его ионному радиусу, нм.

соответственно 100, 53, 48,8 и 27, значения $C_{V\text{крит}}$ составляют 0,90, 0,78, 0,67 и 0,62. Степень приближения объемной концентрации C_V к критической $C_{V\text{крит}}$ оценивают величиной относительной концентрации n_V, определяемой по формуле $n_V = C_V / C_{V\text{крит}}$. В зависимости от значения n_V суспензии различают: предельно концентрированные, $n_V > 0{,}90$; высококонцентрированные, $n_{V_V} = 0{,}86 \div 0{,}90$; среднеконцентрированные, $n_V = 0{,}75 \div 0{,}86$; малоконцентрированные, $n_V < 0{,}75$.

Текучесть – величина, обратная вязкости, характеризующая способность шликера литься, заполнять форму и набирать отливку. Динамическая вязкость шликера характеризуется коэффициентом η и определяется выражением (1.59). Отношение вязкости η к плотности жидкости ρ носит название кинематической вязкости ν; $\nu = \eta/\rho$. Шликеры, у которых η с увеличением давления или градиента скорости уменьшается, называются тиксотропными и, наоборот, у которых η возрастает – дилатантными.

Тиксотропия – обратимое явление, наблюдаемое в коллоидных системах и суспензиях, заключающееся в том, что при спокойном выстаивании происходит увеличение вязкости системы. При встряхивании или перемешивании загустевшая масса вновь приобретает первоначальную текучесть. К тиксотропным шликерам приложимо уравнение Шведова – Бингама (см. формулу (1.60)).

Дилатансия не сопровождается структурированием системы и проявляется при условии нехватки в суспензии свободной жидкости. При этом жидкая фаза заполняет промежутки между частицами, система увеличивается в объеме и ужесточается, а вязкость и прочностные свойства суспензии возрастают. Дилатансия чаще проявляется в грубодисперсных системах с большим содержанием твердой фазы. Уменьшение размера частиц твердой фазы снижает дилатансию. Дилатансия и тиксотропия в большинстве случаев являются нежелательными явлениями, так как ухудшают текучесть шликеров и их литейную способность.

Устойчивость характеризует способность шликеров не расслаиваться в течение определенного времени. Различают седиментационную (кинетическую) и агрегативную устойчивость шликеров. Седиментационная устойчивость связана с оседанием частиц под действием сил тяжести и зависит от размера частиц и их концентрации в шликере, агрегативная – определяется явлениями стабилизации (в основном укрупнение частиц происходит за счет слипания при столкновении, так как высокодисперсная система, имеющая большую поверхность раздела, является термодинамически неустойчивой). Для получения устойчивой суспензии максимальный размер частиц твердой фазы $d_{\max}$ определяют по формуле

$$d_{\max} = 6P_{k_1} / K_s(\rho_s - \rho_d), \qquad (1.66)$$

где P_{k1} – статический предел текучести; ρ_s, ρ_d – плотность частицы и суспензии соответственно; K_s – коэффициент, равный 0,3 для частиц размером не более 1 мм и 6 для частиц размером не более 40 мм.

Величина P_{k_1} суспензии зависит не только от концентрации и размера частиц, но и от введения в шликер высокодисперсных частиц (<0,01 мкм), например Аэросила. Поверхность частичек шликера адсорбирует из раствора определенные ионы. Формирование адсорбционного слоя определяется притяжением ионов к поверхности частички за счет электростатического взаимодействия. На способность адсорбироваться влияет природа ионов. Чем больше валентность ионов, тем сильнее он способен притягиваться и тем лучше протекает адсорбция. Существует ряд, в котором ион, стоящий слева, может вытеснить при адсобции ион, стоящий справа: $H^+ > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cs^+ > Rb^+ > NH^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$.

Адсорбированные ионы на поверхности твердой фазы образуют заряженный двойной электрический слой, который обусловливает появление термодинамического φ-потенциала и электрокинетического, или ξ-потенциала, на границе между твердой и жидкой фазами (рис. 1.25). За пределами адсорбционного слоя начинается диффузионный слой. Термодинамический φ-потенциал представляет собой падение потенциала между твердой и жидкой фазой, а ξ-потенциал – в диффузионной среде.

Толщину диффузионного слоя и величину ξ-потенциала можно изменять введением в шликер соответствующих электролитов, т. е. изменением pH суспензии. Толщина двойного электрического слоя изменяется пропорционально ξ-потенциалу и выражается формулой

$$d = K\Big/\sqrt{\sum C_i Z_i^2}, \qquad (1.67)$$

где d – толщина двойного электрического слоя; K – константа, зависящая от температуры; C_i – концентрация i-го иона; Z_i – валентность i-го иона. Введение многовалентных ионов в шликер должно сокращать толщину и, следовательно, ξ-потенциал двойного слоя.

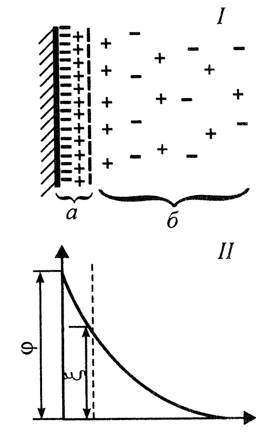


Рис. 1.25. Схема строения двойного электрического слоя (*I*) и график падения потенциала (*II*):

а – адсорбционный монослой; *б* – диффузионный слой

Природные глины в наибольшем количестве содержат в двойном электрическом слое катионы Ca^{2+}, меньше – Mg^{2+}, H^+ и еще меньше Na^+ и K^+. Замена Ca^{2+} на Na^+ существенно меняет картину. Зарядов Na^+ в монослое недостаточно для нейтрализации заряда глинистой частицы и поэтому увеличивается второй слой Na^+. При этом объем электрических слоев увеличивается и происходит разжижение глины. Лучшее разжижение и соответственно максимальная стабилизация шликеров из кислых материалов наблюдаются при добавке NaOH, из основных материалов – при добавке HCl. В зависимости от значения pH может происходить перезарядка частиц. В водной суспензии поверхность твердых частиц оксидов (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 и др.) гидратируется с образованием поверхностных OH-групп, взаимодействие которых с группами OH, H^+ и OH^- протекает (например, для диоксида кремния) по двум схемам:

$$—Si—OH + \underset{\text{Избыток}}{H^+} + OH^- \rightarrow —\underset{\text{Положительный заряд}}{Si—OH^+_2} + H^+ \quad \text{(низкий pH)},$$

$$—Si—OH + H^+ + \underset{\text{Избыток}}{OH^-} \rightarrow —\underset{\text{Отрицательный заряд}}{Si—O^-} + H_2O + H^+ \quad \text{(высокий pH)}.$$

На рис. 1.26 схематично показаны зависимости между ξ-потенциалом, вязкостью и pH основных и кислых шликеров.

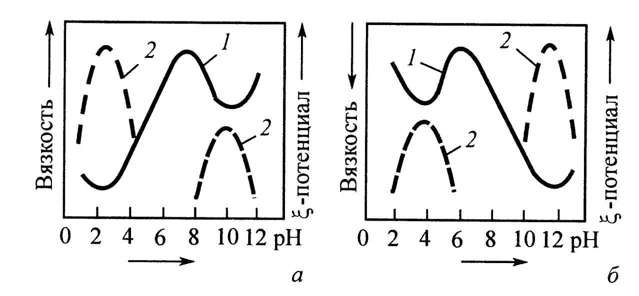


Рис. 1.26. Зависимости вязкости (*1*) и ξ-потенциала (*2*) от pH среды основных (*а*) и кислых (*б*) шликеров

Следовательно, низкому значению pH соответствует положительный заряд, а высокому – отрицательный. При перезарядке образуются две литейные области, т. е. на кривых зависимости $\eta = f(\text{pH})$ наблюдаются два минимума вязкости при различных значениях pH. Оптимальную литейную область находят опытным путем. Например, кварцевые стаканы изготавливают из шликеров, pH которых находится в пределах 7,21–7,49. При pH ≈ 5 кремниевая кислота наиболее устойчива, а при pH = 7 происходит ее интенсивная полимеризация, сопровождающаяся выделением воды и уменьшением концентрации H^+. Наилучшие свойства отливок получаются при pH ≈ (5±0,3), при этом вязкость шликера минимальна при влажности 17–20 %.

Механическим гравитационным перемешиванием в шаровых мельницах без мелющих тел можно стабилизировать шликер с высокой концентрацией твердой фазы и получить таким образом текучую суспензию. В процессе перемешивания происходит перераспределение жидкости – уменьшение кинетически связанной C_{W_s} и соответствующее увеличение кинетически свободной C_{W_k} Длительность перемешивания высококонцентрированных суспензий составляет 10–20 ч и более.

Вязкость суспензии η зависит от концентрации твердой фазы C_V и для шликеров с невысокой концентрацией определяется уравнением Эйнштейна:

$$\eta = \eta_W (1 + 2{,}5 C_V), \tag{1.67}$$

где η_W – вязкость дисперсионной среды.

С увеличением концентрации твердой фазы C_V вязкость суспензии возрастает. При концентрациях, соответствующих плотной упаковке частиц суспензии, вязкость системы стремительно возрастает, и суспензия переходит в твердообразное состояние. Моменту резкого изменения вязкости суспензии (точке перегиба) соответствует критическое содержание твердой фазы $C_{V\text{крит}}$ (рис. 1.27). Для определения вязкости шликера применяют вискозиметр истечения. Вязкость шликера характеризуют временем истечения определенного объема шликера через калиброванное отверстие вискозиметра.

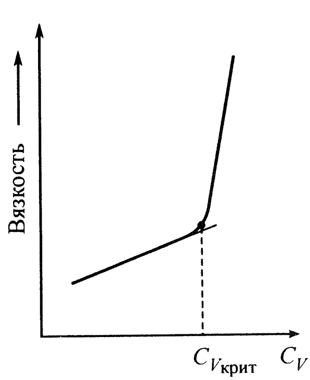


Рис. 1.27. Изменение вязкости суспензии в зависимости от содержания твердой фазы

Литье термопластичных шликеров. Такое литье осуществляют по следующей схеме: подготовка дисперсной фазы; приготовление термопластичной связки; приготовление шликера; подготовка форм к литью; литье; удаление связки; спекание. Некоторые операции иногда совмещают (приготовление термопластичной связки и шликера, удаление связки и спекание).

Дисперсионной средой служат парафин (стеарин, воск и др.) и ПАВ. Содержание твердой фазы составляет 85 %. Термопластичная суспензия при температуре 50–60 °С и содержании твердой фазы 85 % имеет вязкость в пределах 0,1–0,8 Па·с, т. е. вязкость воды при 20 °С. Содержание ПАВ в связке составляет 3–6 % и зависит от природы дисперсной фазы и ее удельной поверхности. Наиболее часто применяют в качестве ПАВ олеиновую, стеариновую, пальмитиновую кислоты, растительные масла и т. п. В качестве дисперсионной среды применяют также термореактивные смолы, вводимые в количестве 10–12 %.

Пластифицированный шликер заливают в металлические разъемные формы, в которых он охлаждается и твердеет. Отливку вынимают из формы, помещают в засыпку какого-либо порошка и нагревают до 1100–1150 °С (утильный обжиг). При этом происходит предварительное спекание и удаляется пластификатор. Полученный полуфабрикат обжигают. Основной недостаток метода – необходимость операции по удалению связки, ее вредность.

Формование методом центрифугирования. Кварцевые стаканы, защитные трубы и ролики формуют центрифугированием, когда уплотнение материала происходит в поле центробежных сил. С этой целью в станке горизонтально закрепляют металлическую форму, в полость которой заливают высококонцентрированный шликер из кварцевого стекла. С торцов форму закрывают заглушками и в течение заданного времени вращают на станке. Критическое (минимальное) число оборотов вращения формы должно быть таким, чтобы частицы под действием центробежных сил инерции начали двигаться к стенкам формы. Это соблюдается при условии

$$n_{\text{крит}} \geq \left(\frac{30}{\pi}\right)\sqrt{\frac{g}{r}}, \qquad (1.69)$$

где $n_{\text{крит}}$ – критическое число оборотов; g – ускорение свободного падения; r – радиус вращения центра тяжести частицы.

Уплотнение производят при таком числе оборотов, которое обеспечивает получение необходимой начальной прочности изделий, достаточной для последующих технологических операций. Способ имеет некоторые преимущества в сравнении с литьем в гипсовые формы, а именно: позволяет отливать изделия очень сложной формы; применять после затвердевания механическую обработку изделий; использовать долговечные металлические формы.

1.5.6. Гидростатическое (изостатическое) прессование

Процессы изостатического прессования классифицируют по виду рабочей среды, типу технологической схемы прессования и температуре процесса. По виду рабочей среды различают гидростатическое, газостатическое и квазиизостатическое прессование. При гидростатическом прессовании в качестве рабочей среды используют жидкости: воду, глицерин, машинное масло, водомасляные эмульсии и др. При газостатическом прессовании используют аргон, воздух, гелий и другие газы. При квазиизостатическом прессовании применяют различные эластомеры и гели, порошки и другие дисперсные системы. По типу технологической схемы прессования различают:

а) метод свободной матрицы. Заполнение пресс-формы огнеупорным порошком и удаление из них полуфабриката осуществляются вне установки изостатического прессования. Этим методом можно прессовать заготовки различной конфигурации;

б) метод встроенной, или фиксированной, матрицы. Перфорированная матрица (пресс-форма) и ее эластичная оболочка постоянно находятся в контейнере как при засыпке порошка, так и при извлечении сырца;

в) метод радиального изостатического прессования. Является разновидностью метода встроенной матрицы. Прессование порошка по этой схеме осуществляется только радиальным давлением рабочей среды через оболочку;

г) метод трехосевого прессования. Являясь разновидностью метода встроенной матрицы, он состоит в предварительном радиальном изостатическом прессовании с последующим двусторонним прессованием пуансонами без снятия давления рабочей жидкости;

д) метод квазиизостатического прессования. Все рабочие поверхности пуансонов и матрица снабжены эластичными формующими элементами;

е) совмещенный метод, в котором сочетаются методы встроенной матрицы и квазиизостатического прессования.

По температуре процесс прессования делится на холодный (при комнатной температуре), теплый (при 80–100 °С) и горячий (при 1000–1600 °С).

Технологию изостатического прессования и качество сырца определяют те же факторы, что и при обычном прессовании: характеристика пресс-порошка (дисперсность, форма частиц, зерновое распределение, влажность, насыпная плотность); величина приложенного давления; длительность выдержки под давлением и др.

При изостатическом прессовании особенно важными являются степень вакуумирования порошка, воздействие формы на полуфабрикат в ходе прессования и др. Главными параметрами являются давление прессования и исходная влажность массы. Оба параметра взаимосвязаны между собой. Сущность изостатического прессования заключается в следующем. Порошок (массу) засыпают в резиновую или пластмассовую форму и помещают в цилиндр с жидкостью (водной эмульсией, глицерином, маслом), подвергают вибрации и вакуумированию. Затем системой насосов создают давление жидкости (25–700 МПа). Масса порошка всесторонне обжимается, и изделия получаются с равномерным распределением плотности и изотропной текстурой. Продолжительность выдержки зависит от размеров изделия и составляет несколько минут.

Спецификой гидростатического прессования является отсутствие внешнего трения порошка о стенки пресс-формы. В сравнении со шликерным литьем гидростатическое прессование технологически более удобно для получения изделий больших размеров. При одноосном сжатии прессуемые изделия подвергаются в одном направлении давлению P, а в двух других, перпендикулярных ему, давлению $P{\cdot}f$, где f – коэффициент трения массы о стенки пресс-формы. На элемент прессуемого изделия действует совокупность усилий (рис. 1.28) $P + 2P{\cdot}f = P(1 + 2f)$.

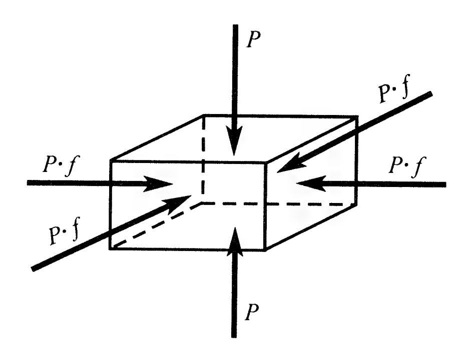


Рис. 1.28. Схема действия усилий при прессовании

При изостатическом прессовании на элемент прессуемого изделия во всех направлениях действует уплотняющий эффект, создаваемый суммой одинаковых усилий в трех перпендикулярных направлениях, равный $3P_{изост}$. При равной степени уплотнения как для обычного, так и для изостатического прессования, можно записать $3P_{изост} = P(1 + 2f)$ или $P_{изост} = \frac{P}{3}(1+2f)$. Если значение f в среднем принять равным примерно 0,5, то $P_{изост} = 0{,}67P$, т. е. изостатическое прессование позволяет в среднем снизить на одну треть давление, требуемое для достижения аналогичной плотности сырца.

Изостатическое прессование является выгодным в энергетическом отношении, так как дополнительно снижается пористость готового изделия не за счет обжига, а за счет применения менее энергоемких процессов (подготовки масс, прессования). Площадь межзеренных контактов при изостатическом прессовании при одинаковом давлении и прочих равных условиях примерно на 38 % больше, чем при обычном статическом прессовании в жестких формах, что повышает скорость твердофазных реакций и снижает усадку изделий в обжиге.

Подготовка порошковых материалов перед изостатическим прессованием имеет ряд особенностей. Для получения плотных и особоплотных крупногабаритных огнеупорных блоков рекомендуется применять тонкий помол материалов. Например, для глинозема содержание зерен фракции мельче 10 мкм должно быть не менее 95 %, для цирконовых полифракционных масс рекомендуют смесь из трех фракций: 1–20 мкм, <0,3 мм и 0,3–1,2 мм при соотношении двух последних фракций 4:6. Влагосодержание масс составляет 3–5 %. Верхний предел крупности зерна шихты определяется толщиной стенки (оболочки) резиновой формы. Наибольший размер зерна должен быть меньше толщины формы для предотвращения ее разрыва (прокола) при прессовании. Особенно это важно при формовании шихты, содержащей остроугольные зерна.

Гидростатическим способом получают высокоглиноземистые изделия размерами 342×457×2490 мм и 1220×1220×2440 мм, графитошамотные изложницы, тигли, трубки, цирконовые и корундовые блоки размерами от 75×300×350 до 250×450×750 мм. Изостатическим прессованием изготовляют погружаемые стаканы и стопоры-моноблоки для МНЛЗ. Изделия обычно готовят из зернистых масс (максимальный размер зерен 1,5–2,0 мм), содержащих 50–55 % Al_2O_3, 20–25 % графита, а также добавок карбида кремния, кристаллического кремния и глины.

В процессе изостатического прессования масса на всех участках изделия уплотняется одинаково. Вследствие этого различия в плотности исходной засыпки вызывают отклонения от заданной формы изделия; появляется волнистая поверхность, для удаления которой требуется механическая обработка. Поэтому кроме показателя коэффициента уплотнения массы $K_{сж}$ важное значение имеет равномерность плотности засыпки, которая достигается вибрированием массы при засыпке с одновременным ее вакуумированием. Характерной особенностью процесса изостатического прессования (по сравнению с обычным) является существенно меньшая степень измельчения грубодисперсных частиц порошка в процессе приложенного давления.

Для прессования при сверхвысоких давлениях (~1000 МПа) давление в цилиндре гидростатического пресса создается взрывом. Прессование взрывом (гидродинамическое) принципиально отличается тем, что под влиянием сверхвысокого давления мгновенного действия происходят глубокие изменения структуры кристаллического вещества. Материал в этом случае спекается при температуре на несколько сот градусов ниже, чем такой же материал, не подвергавшийся действию взрывной волны.

В последние годы интенсивно разрабатывается технология электрогидроимпульсного прессования (ЭГИП) порошков. Импульсное давление в рабочей камере, заполненной водой, создается за счет высоковольтного разряда батареи конденсаторов. При энергии электрического разряда 60 кДж развивается мощность до 0,1 ГВт, а в жидкости формируется импульсное давление до 150 МПа.

1.5.7. Горячее прессование

Горячее прессование представляет собой процесс одновременного уплотнения и упрочнения порошка в результате давления и спекания. Преимуществами горячего прессования являются значительное снижение продолжительности спекания от многих часов до минут, возможность использования активных и тонкодисперсных порошков без какой-либо предварительной подготовки, получение изделий с плотностью, близкой к теоретической, что нельзя достигнуть при обычном спекании для некоторых материалов.

Различают горячее прессование при высоких температурах (>1400 °C) и низких давлениях (<25 МПа) и низких температурах (до 1100–1200 °C) и высоких давлениях (70–140 МПа) прессования. В первом случае пресс-форму изготовляют из графита, во втором – из корунда, карбида кремния.

Для горячего прессования характерно, что при данных давлениях и температуре плотность прессования достигает некоторого значения и не возрастает в дальнейшем при увеличении времени приложения давления. Уплотнение изделий при горячем прессовании происходит в основном по механизму пластического течения. Процесс уплотнения огнеупорных оксидов с плотностью прессовки $D \geq 0,6$, т. е. на второй и третьей стадиях прессования, описывается выражением

$$-\ln\frac{1-D}{1-D_0}=\frac{3}{4}\frac{p}{\eta}\tau, \qquad (1.70)$$

где D_0 и D – исходная и конечная плотность прессовки в момент времени τ соответственно; p – давление прессования; η – вязкость при температуре прессования. Из двух параметров прессования (давления p и температуры T) более эффективные результаты дает повышение температуры.

Процесс горячего прессования условно делят на три этапа, которые характеризуются различными механизмами уплотнения. На первом этапе протекает перегруппировка частиц в результате их взаимного перемещения. Второй этап характеризуется медленным ростом плотности. Основной механизм уплотнения на этом этапе – пластическая деформация, связанная с перемещением дислокаций и протекающая при напряжениях, превышающих предел текучести. На третьем этапе плотность материала растет очень медленно; процесс уплотнения обусловлен так называемой текучестью под давлением и вызван объемной диффузией атомов и вакансий.

Поскольку скорость уплотнения, особенно на третьем этапе, зависит от размера зерен и коэффициента диффузии, эффективность процесса может быть достигнута путем увеличения степени дисперсности прессуемого материала и его активности в результате дефектности кристаллической решетки. Так, при уменьшении среднего диаметра порошка с 10 до 0,1 мкм относительная температура прессования оптически прозрачной керамики понижается от (0,75–0,800) $T_{пл}$ до $(0,55–0,60)\cdot T_{пл}$, или на 200–500 °C, где $T_{пл}$ – температура плавления прессуемого оксида.

Кинетика уплотнения дисперсных порошков при горячем прессовании может проводиться по трем схемам:

а) степень уплотнения ρ является функцией температуры t при постоянных скорости нагрева $dt/d\tau$ и давлении P

$$\rho = f(t)_{dt/d\tau,\,P}; \qquad (1.71)$$

б) степень уплотнения является функцией давления при постоянных скоростях деформации $d\varepsilon/d\tau$ и температуре

$$\rho = f(P)_{d\varepsilon/d\tau;\, t}; \qquad (1.72)$$

в) степень уплотнения является функцией времени τ при постоянных температуре и давлении

$$\rho = f(\tau)_{t,\, P}. \qquad (1.73)$$

Методом горячего прессования изготовляют изделия из глин и каолинов, оксидов, бескислородных соединений. Глины и каолины в термопластичном состоянии ведут себя как тело Бингама, т. е. течение начинается при достижении некоторого предельного напряжения сдвига. Например, для глин и каолинов при температуре 1300 и 1450 °С соответственно предельное напряжение сдвига составляет 2,3 МПа.

Для снижения температуры прессования предложено горячее прессование проводить при температурах разложения сырья. Этот метод получил название реактивного горячего прессования. Он основан на использовании повышенной активности твердой фазы при превращении in statu nascendi[1]. Высокого уплотнения при низких температурах прессования можно достичь введением добавок, образующих расплавы, благодаря чему горячее прессование происходит в присутствии жидкой фазы, активизирующей уплотнение за счет реологических процессов. При этом состав и строение жидкой фазы являются определяющими.

Вследствие высокой плотности и тонкозернистости структуры горячепрессованные оксидные изделия в большинстве случаев являются нетермостойкими.

1.5.8. Вибрационное формование

Вибрацию огнеупорных порошков применяют на стадии предварительного уплотнения при изостатическом и горячем прессовании, а также в качестве самостоятельного метода формования изделий. Вибрационное воздействие на порошки (массы) значительно ослабляет внутреннее трение в них и создает благоприятные условия для равномерной и плотной укладки частиц при невысоких давлениях. Возбудителем колебаний в вибрационных машинах являются обычно дебалансовые вибраторы, сжатый воздух или жидкость. Одновременно с приложением вибрационных нагрузок формуемое изделие прижимают постоянным давлением 0,1–0,2 МПа. Вибрация характеризуется

[1] В момент выделения.

частотой колебаний ω и амплитудой A. Произведение этих величин равно средней скорости v перемещения частицы при вибрации

$$\bar{v} = \omega A = A2\pi f, \qquad (1.74)$$

где f – частота колебаний.

Интенсивность вибрации выражают виброускорением W:

$$W = AW^2 = 4A\pi^2 f^2. \qquad (1.75)$$

Поскольку ускорение вибрации имеет ту же размерность, что и ускорение силы тяжести g (g = 981 см/с^2), то интенсивность вибрации принято выражать в величинах земного ускорения. Амплитуда A может быть вычислена, исходя из массы дебалансов вибратора m, эксцентриситета ε и массы вибратора $m_в$ по формуле

$$A = m\varepsilon/m_в. \qquad (1.76)$$

Оптимум частоты вибрирования зависит от размера частиц и конструкции дебаланса. С уменьшением размера частиц порошкообразных масс рекомендуется вибрирование с более высокой частотой и меньшей амплитудой. При вибрировании масс, содержащих частицы, резко различающиеся по размеру, применяют разные частоты вибрации – сначала меньшую для укладки крупных частиц, а затем более высокую частоту для укладки мелких. Основное уплотнение происходит в начальный период вибрации, а затем резко снижается и прекращается. Влажность в определенных пределах и поверхностно-активные вещества ускоряют уплотнение при вибрации. Оптимальная продолжительность вибрации устанавливается опытом.

При вибрировании лучше уплотняются более твердые материалы, а при статическом прессовании – мягкие. Так как огнеупорные материалы (кроме глины) являются твердыми, то их уплотнение вибрацией более эффективно, чем статическим прессованием. При одинаковой пористости изделий, полученных вибрационным и статическим прессованием, термостойкость первых заметно выше. Виброформованные изделия имеют фрагментарную структуру и не обладают анизотропией свойств.

По сравнению с другими методами формования вибрационный характеризуется большим числом регулируемых параметров процесса. При этом методе не происходит упругого расширения сырца после окончания формования, отсутствует воздушная усадка. Вибрационный метод позволяет получать сложнофасонные, а также крупные бетонные панели и блоки, в том числе двухслойные, со значительно меньшими затратами энергии.

1.6. Термическая обработка огнеупорных материалов

1.6.1. Физико-химические процессы сушки

Сушка представляет собой процесс удаления влаги из твердых пористых материалов путем испарения при температуре обычно ниже точки кипения. Необходимость сушки очевидна для изделий пластического формования вследствие незначительного предела прочности при сжатии сырца, не превышающего 0,05 МПа. В процессе сушки влажность снижается, а предел прочности при сжатии повышается до 0,2–0,5 МПа, что обеспечивает сохранность сырца при дальнейшем его транспортировании в печи для обжига. Изделия, приготовленные способом полусухого прессования, обладают достаточным пределом прочности при сжатии, равным 1,5–5 МПа, и их сразу после прессования можно погружать на печные вагонетки. Сырец из тощих масс, например динасовых, при изготовлении на мощных прессах получается достаточно прочным и также сразу после прессования может быть погружен на печные вагонетки и отправлен в туннельные печи.

При сушке протекают сложные физические, а в некоторых огнеупорах и химические изменения, связанные с процессами удаления воды (влагообменом) и нагревания (теплообменом).

При постоянной температуре, если в материале не происходят химические процессы, изменение влажности W и количества удаленной влаги Δg можно проиллюстрировать рис. 1.29, из которого следует, что процесс сушки состоит из трех характерных периодов. Первый период является главным, так как при этом из влажного материала удаляется большая часть воды путем испарения ее с поверхности. Скорость испарения в течение всего периода остается постоянной (период постоянной скорости сушки). Во второй период скорость сушки уменьшается. Более крупные капилляры, выходящие на поверхность сырца, уже не подают воду на поверхность, в результате чего на ней образуются сухие пятна, которые, постепенно увеличиваясь, к концу второго периода занимают всю поверхность. При этом поверхность испарения перемещается внутрь материала, и испарение происходит уже не с наружной поверхности изделия, а с некоторой поверхности внутри сырца. Температура поверхности материала по мере высыхания в этот период поднимается до температуры сухого термометра. Наконец, в третьем периоде сушки температура материала остается постоянной и примерно равной температуре теплоносителя; удаление воды из изделий почти не происходит. Влагу, оставшуюся в изделиях, называют равновесной. При переменной температуре сушильного агента общая картина изменения влажности и температуры материала остается примерно такой же, однако резких границ между периодами в этом случае нет.

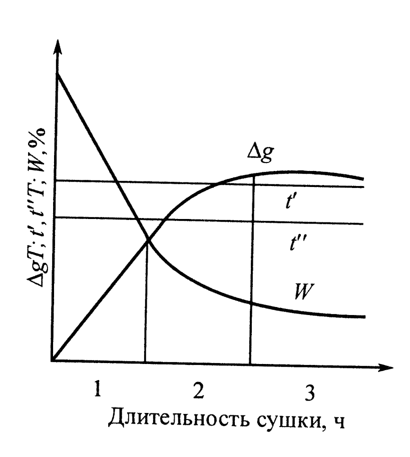


Рис. 1.29. Изменения влажности материала W и количества удаленной воды Δg при постоянной температуре t; t' и t'' – температура сухого и мокрого термометра соответственно

Рассмотренные периоды характерны для сушки изделий с высокой начальной влажностью. При сушке изделий с низкой начальной влажностью (<5 %) первый период сушки может отсутствовать.

Движение воды из центральных участков изделий к поверхности под влиянием градиента влажности называется в л а г о п р о в о д н о с т ь ю. Она зависит от состава и структуры материала, а также от вязкости и поверхностного натяжения воды. Непластичные или малопластичные материалы (динас, магнезит и др.) проводят влагу лучше, чем пластичные (глина и др.). Крупнозернистые материалы более влагопроводны, чем тонкозернистые.

Присутствие в массе лиофильных коллоидов (например, некоторых клеящих добавок) задерживает продвижение влаги. Скорость движения влаги по капиллярным каналам сырца тем больше, чем меньше ее вязкость и больше поверхностное натяжение. С повышением температуры вязкость воды и ее поверхностное натяжение уменьшаются. Однако вязкость снижается сильнее, чем поверхностное натяжение. Так, при изменении температуры от 0 до 100 °С вязкость воды уменьшается примерно на 85 %, а поверхностное натяжение – на 20 %, поэтому с повышением температуры влагопроводность увеличивается.

При внешнем обогреве изделий во время сушки температура на поверхности выше, чем в центре. Жидкость в капиллярах всегда движется в направлении от участка с большей температурой к участку с меньшей температурой, т. е. при сушке изделий, имеющих разную температуру на поверхности и в центре, вода в капиллярных каналах будет перемещаться от поверхности к центру. Это явление называют т е р м о в л а г о п р о в о д н о с т ь ю. При внешнем обогреве влагопроводность и термовлагопроводность имеют противоположные направ-

ления, и действительное движение воды определяется алгебраической суммой этих потоков. Отсюда следует, что процесс сушки при внешнем обогреве необходимо вести при таких условиях, когда термовлагопроводность незначительна.

Термовлагопроводность зависит прежде всего от разности температур в толще и от структуры и влажности материала. Для каждого материала существует вполне определенная влажность, при которой при наличии разницы температур в толще материала проявляется максимальная термовлагопроводность. Термовлагопроводность появляется в начальный период прогрева изделий, так как в это время наблюдается наибольшая разница между температурами на поверхности и в центральной зоне изделий. При внутреннем обогреве изделий в процессе сушки направления влагопроводности и термовлагопроводности совпадают, поэтому скорость сушки увеличивается. Огнеупорные изделия при сушке претерпевают усадку, т. е. уменьшаются в объеме. Величина усадки зависит от природы материала, способа изготовления, влажности и типа изделий, а также от скорости сушки. Чем больше влажность изделий, тем больше их усадка, и чем больше скорость сушки, тем меньше усадка.

Уменьшение размеров при сушке объясняется сближением твердых частиц при удалении влаги. Физическая влага, т. е. вода, не входящая в химический состав вещества, по-разному связана с твердыми частицами. Большая ее часть находится между твердыми частицами, механически заполняя собой свободное пространство. Механически связанная вода слабо или почти совсем не удерживается твердыми частицами и легко удаляется при сушке. При этом происходит сближение твердых частиц, т. е. процесс усадки. Некоторое количество воды образует вокруг каждой твердой частицы тончайшую оболочку в несколько десятков молекулярных слоев. Эта вода в силу физического взаимодействия прочно удерживается твердыми частицами, и удаление ее при сушке затруднительно. Удаление пленочной влаги также вызывает сближение частиц, но по сравнению с предыдущим случаем весьма незначительное. Наконец, вода может содержаться в мельчайших внутренних капиллярах твердых частиц, причем удаление ее не вызывает усадки.

Следовательно, удаление воды и усадка связаны между собой; эта связь наглядно иллюстрируется кривыми (рис. 1.30). Линия *БГЛМ* показывает усадку образца глины, линия *БГИН* – удаление воды; до момента *Г* объемная усадка равняется объему удаленной воды, затем объем удаляемой воды становится больше объемной усадки. Отрезок B_1M соответствует объемной усадке, *МН* – объему пор в образце.

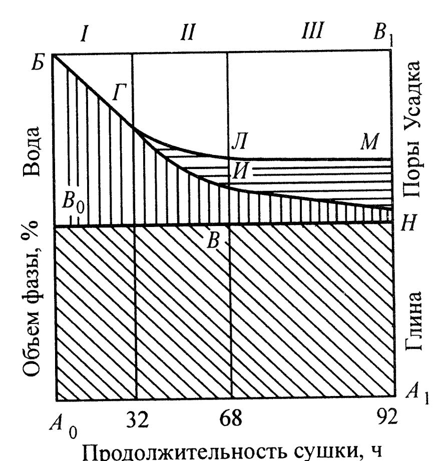
Неравномерность усадки часто приводит к образованию трещин. Чем меньше усадка, тем меньше склонность глин к образованию трещин при сушке. Эта закономерность может быть примерно выражена коэффициентом восприимчивости (чувствительности) глин к сушке:

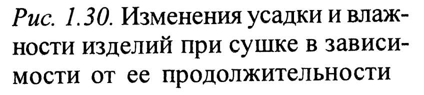
$$K_ч = \frac{\text{объемная усадка, см}^3}{\text{объем пор в воздушно-сухом состоянии, см}^3}. \qquad (1.77)$$

Чем больше величина $K_ч$, тем восприимчивее глина к сушке. Для низкочувствительных глин $K_ч < 1$, для среднечувствительных $K_ч = 1 \div 2$, для высокочувствительных $K_ч > 2$.

В процессах усадки и удаления влаги можно выделить три характерных периода (см. рис. 1.30). В периоде *I* уменьшение объема соответствует количеству (объему) удаленной воды. В периоде *II* количество удаленной воды больше, чем уменьшение объема, и в массе возникают поры, заполненные воздухом. В периоде *III* удаление влаги не вызывает изменения объема, но количество и объем свободных пор увеличиваются.

Усадка не может происходить равномерно для всего изделия, так как влажность в поверхностных и центральной зонах его в процессе сушки изменяется неодинаково. Неравномерность усадки вызывает внутренние местные напряжения в материале, которые могут превысить его механическую прочность и вызвать деформацию сырца и образование трещин. Именно неравномерность усадки и обусловленные усадкой внутренние местные напряжения служат причиной образования трещин и брака при сушке. Неравномерность усадки вызывается также неоднородностью массы. Чтобы уменьшить местные внутренние напряжения, в начальный период сушки влагу следует удалять медленно. При быстрой сушке могут возникнуть наружные и внутренние (структурные) трещины. В те периоды сушки, когда частицы уже сблизились и усадка изделий




Рис. 1.30. Изменения усадки и влажности изделий при сушке в зависимости от ее продолжительности

прекратилась, сушку можно вести интенсивно, так как условий для образования трещин при этом нет.

При сушке сырца, как уже отмечалось, повышается механическая прочность вследствие увеличения сцепления между частицами. Механическая прочность сырца шамотных изделий зависит от природных свойств глины, соотношения глины и шамота в шихте, зернового состава шихты, влажности и температуры сушки. Механическая прочность динасовых изделий зависит от характера и количества связки $Ca(OH)_2$, ЛСТ, температуры и влажности массы, периклазовых изделий – от количества физически и химически связанной воды (от содержания гидратов в сырце), а также от температуры сушки.

При сушке некоторых огнеупорных изделий происходит химическое взаимодействие материала с водой. При сушке периклазовых изделий происходит процесс гидратации MgO и CaO, а при сушке динасовых изделий на известковой связке – кристаллизация гидроксида кальция. В случае химических реакций часть физической влаги переходит в химически связанную, которая при сушке не удаляется.

1.6.2. Технология сушки

В технологии производства огнеупоров применяют сушку сырца как в специальных сушилах, в которых изделия сушат на полочных вагонетках, туннельных сушилах, так и непосредственно в туннельных печах на печных вагонетках. В последнем случае первая зона печи выполняет роль сушила. В туннельных сушилах высушиваемый материал продвигается по туннелю, а сушильный агент перемещается навстречу движению материала. По мере продвижения сушильного агента вдоль туннеля с изделиями происходят понижение его температуры и повышение влагосодержания.

Под режимом сушки понимают совокупность условий процесса: длительности сушки, температуры и влажности входящего и выходящего сушильного агента, начальной и конечной влажности изделий. Начальная влажность изделий зависит от технологического процесса. Для шамотных изделий она составляет при пластическом формовании 18–22 %, при полусухом прессовании 5–9 %, для динасовых 3–9 %, для периклазовых и хромопериклазовых 2–4 %. На основании опытных данных считают достаточным в процессе сушки удалить влагу из шамотных изделий полусухого прессования (при обжиге их в туннельных печах) до 2–3 % и при обжиге во всех других печах до 4–5 %. Допускаемая конечная влажность динасовых изделий составляет 1–2 %, для периклазовых 0,6–1,0 %.

Регулирование процесса сушки сводится к изменению длительности сушки, температуры и влажности теплоносителя. Зависимость между этими параметрами весьма сложная, поэтому оптимальные режимы сушки разных изделий устанавливают опытным путем, а при расчетах сушильных процессов обычно исходят из практических данных. Рекомендуемые параметры сушки некоторых изделий приведены в табл. 1.13. Продолжительность сушки динасовых изделий массой до 12 кг составляет до 17 ч, более 12 кг – до 24 ч. Бетонные изделия целесообразно сушить у изготовителя с целью сокращения длительности разогрева тепловых агрегатов.

***Таблица 1.13.* Оптимальные параметры сушильного агрегата при сушке на полочных вагонетках с металлическими рамками**

Изделия	Температура сушильного агента, °C		Относительная влажность сушильного агента на выходе, %
	на входе	на выходе	
Шамотные пластического формования:			
нормальных размеров	120–140	35–40	75–90
фасонные	100–120	30–35	80–95
Динасовые фасонные	150–200	40–50	Любая, но <90
Периклазовые фасонные (периклазовые, хромопериклазовые, доломитовые)	80–120	40–50	–

1.6.3. Физико-химические процессы спекания

Процессы, протекающие при спекании

С технологической точки зрения спекание представляет собой процесс получения прочного, малопористого (или почти беспористого) камневидного тела из свободно насыпанной или предварительно спрессованной порошковой массы при воздействии высоких температур[1]. Внешними признаками спекания обычно служит уменьшение

[1] По образному выражению Я.Е. Гегузина «спекание – исчезновение пустоты». (*Гегузин Я.Е.* Почему и как исчезает пустота. – М.: Наука, 1983. – 292 с.)

размеров тела (так называемая усадка) и пористости. Обязательным следствием спекания является упрочнение материала.

При спекании возможны следующие (внутренние) процессы: изменение числа, размеров и формы пор; рост кристаллов (зерен); снижение и выравнивание остаточных (после прессования) напряжений; образование жидкой фазы; пространственное перераспределение фаз; изменение концентрации дефектов в кристаллических фазах и др. В ряде случаев спекание сопровождают полиморфные превращения некоторых фаз, химические реакции в твердых фазах или с участием жидкой фазы с образованием новых химических соединений и твердых растворов. Все эти процессы усложняются последующим охлаждением, при котором наблюдаются некоторые обратные процессы: полиморфные превращения, кристаллизация расплава и возможное возникновение кристаллизационного давления, образование стеклообразной фазы и другие явления. Как при повышении, так и при понижении температуры в материале возникают напряжения I и II рода, часто приводящие к макродефектам, браку изделий. Даже неполное перечисление процессов, происходящих при спекании, дает картину исключительно сложного явления. Все процессы идут в направлении убыли внутренней энергии системы[1]. Поэтому с физико-химической точки зрения спекание есть самопроизвольный процесс уменьшения свободной поверхностной энергии порошкообразного тела при нагреве и, следовательно, «движущей силой» спекания является свободная энергия частиц[2].

В технологическом отношении спекание характеризуется по Бережному обобщенным коэффициентом спекания Z:

$$Z = C_1(П_1 - П_2)/П_1 + C_2(F_2 - F_1)/F_1, \qquad (1.78)$$

где $(П_1 - П_2)/П$ – относительное изменение пористости; $(F_2 - F_1)/F_1$ – относительное изменение прочности; C_1, C_2 – коэффициенты; их значение неизвестно и уравнение (1.79) имеет лишь феноменологическое значение.

Процессы упрочнения и уплотнения могут быть взаимозависимыми, когда прочность повышается в результате уменьшения пористости (примером может служить спекание алюмосиликатных огнеупоров) и

[1] Внутренняя энергия гетерогенной системы включает не только сумму внутренних энергий всех гомогенных частей системы, но и энергию молекулярного взаимодействия их поверхностных слоев, т. е. свободную поверхностную энергию.

[2] Такая формулировка справедлива лишь в том случае, если спекание не сопровождается образованием новых фаз.

могут быть независимыми. Например, пористость при спекании может не уменьшаться и даже расти, а прочность – увеличиваться (прямосвязанные карбидкремниевые, динасовые огнеупоры). Технологу очень важно научиться управлять раздельно обоими процессами. Например, для постоянства объема огнеупорных бетонов необходимо, чтобы в службе при спекании не происходило усадки. При обжиге легковесных огнеупоров также стремятся не уменьшить уплотнение, а реализовать упрочнение. Регулировать уплотнение и упрочнение при спекании удается различными технологическими приемами (введением соответствующих добавок, температурным режимом обжига, составом газовой среды обжига, подбором зернового состава масс и др.). На снижение пористости и увеличение прочности при спекании влияет исходная пористость (относительная плотность) полуфабриката (сырца). При одинаковом зерновом составе сырец с низкой исходной пористостью спекается до более низких значений пористости, чем сырец того же материала с более высокой начальной пористостью при прочих равных условиях спекания. Подобная картина наблюдается и при изменении прочности.

Для металлических порошков Ивенсеном установлена эмпирическая зависимость

$$V_с/V_п = \text{const}, \qquad (1.79)$$

где $V_п$ и $V_с$ – объем пор в спекаемом теле до и после спекания. Соотношение объемов пор при условии (1.79) находят из их зависимости от кажущейся плотности порошкового тела (спрессованного образца) до и после спекания $d_п$ и $d_с$ и плотности компактного вещества (без пор) ρ по следующей формуле:

$$V_с/V_п = [d_п(\rho - d_с)]/d_с(\rho - d_п). \qquad (1.80)$$

Из соотношения (1.80) следует, что

$$d_с = d_п\rho/[V_с(\rho - d_с)/V_п + d_п]. \qquad (1.81)$$

Постоянно наблюдаемая закономерность – независимость относительного сокращения объема пор от начальной кажущейся плотности порошкового тела [формула (1.79)] пока не имеет достаточно строгого физического объяснения. Закономерности (1.79) и (1.81) в большинстве случаев справедливы и для огнеупорных материалов, полученных методом полусухого прессования и спеканием при атмосферном давлении газов.

При спекании образцов огнеупоров, полученных из тонкодисперсных порошков методом шликерного литья, зависимость (1.79) не со-

блюдается. Не менее важную роль играет и зерновой состав. Например, сырец, полученный из зерен размером менее 20 мкм и открытой пористостью 35–40 %, будет спекаться более интенсивно, чем сырец такого же материала с размером зерен 1–2 мм и открытой пористостью 15 %.

Общим вопросом спекания является понятие о температуре спекания. При спекании некоторых материалов (огнеупорных глин) при повышении температуры наблюдается сначала уменьшение пористости, а затем увеличение (вспучивание). Если рассматривать спекание только как уплотнение, то температура, предшествующая увеличению пористости, может быть названа температурой спекания. Эту температуру нормируют. Например, за температуру спекания огнеупорных глин и каолинов принимают температуру, при которой в результате спекания (в определенных условиях) водопоглощение образцов достигнет 5 %. При спекании большинства тугоплавких материалов вспучивания не происходит. Спекание идет в интервале температур сначала при низких температурах – медленно, затем интенсивно и после достижения некоторой температуры и при дальнейшем ее повышении пористости уменьшается незначительно. За температуру спекания, по Тресвятскому, принимают температуру, соответствующую точке перегиба на кривой зависимости относительной пористости $\varepsilon_{отн}$[1] от температуры. Значение этой температуры находят построением зависимости первой производной изменения пористости по температуре от температуры обжига. Первую производную определяют методом графического дифференцирования кривых зависимости относительной пористости от температуры обжига методом «зеркальной линейки» или другим методом. Пояснение этой методики показано на рис. 1.31 и 1.32.

Относительную температуру спекания θ (температуру Таммана), по Тамману[2], определяют как функцию температуры плавления:

$$\theta = T_{спек}/T_{пл}, \qquad (1.82)$$

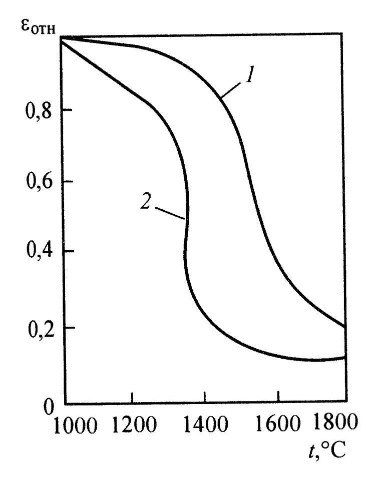
где $T_{спек}$ и $T_{пл}$ – абсолютные температуры спекания и плавления. Для тугоплавких оксидов $\theta \approx 0{,}8$. Температура Таммана находится в определенной зависимости от энергии кристаллической решетки (рис. 1.33).

Если энергию решетки, Дж/моль, отнести к единице поверхности моля, что характеризует микротвердость, и построить зависимость

[1] Относительная пористость $\varepsilon_{отн} = П_2/П_1$, где $П_1$ – общая пористость образца до обжига; $П_2$ – то же после обжига.

[2] *Густав Генрих Иоганн Апполон Тамман* (1861–1938 гг.) – крупный физико-химик, силикатчик.

между температурой спекания и микротвердостью, то обнаруживается корреляционная зависимость между этими величинами[1]. Это хорошо



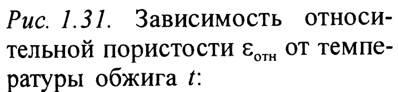


Рис. 1.31. Зависимость относительной пористости $\varepsilon_{отн}$ от температуры обжига t:

1 – оксид магния до вибропомола; *2* – после вибропомола

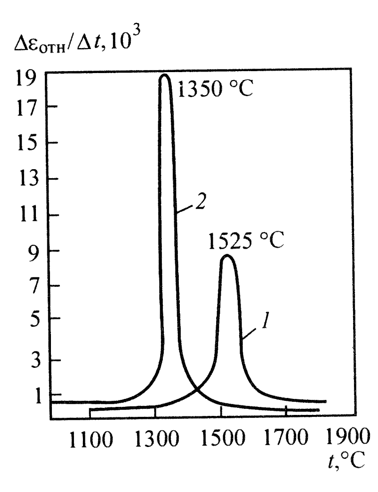


Рис. 1.32. Зависимость первой производной $\Delta\varepsilon_{отн}/\Delta t$ от температуры t (по Тресвятскому):

1 – оксид магния до вибропомола; *2* – тот же оксид после вибропомола; 1350 и 1525°С – температуры спекания

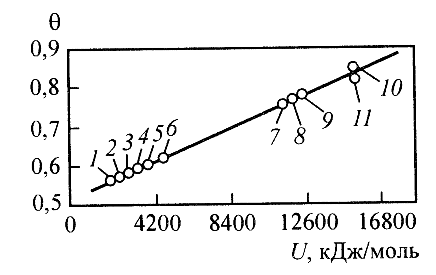


Рис. 1.33. Зависимость относительной температуры спекания θ от энергии U кристаллической решетки оксидов:

1 – K_2O; *2* – Na_2O; *3* – Li_2O; *4* – CaO; *5* – BeO; *5* – MgO; *7* – ZrO_2; *8* – TiO_2; *9* – SiO_2; *10* – Cr_2O_3; *11* – Al_2O_3

[1] О зависимости спекания с микротвердостью и параметрами механики разрушения см. раздел 2.3.

согласуется с практикой – чем мягче материал, тем он легче (при более низкой температуре) спекается. Однако температура спекания в технологии огнеупоров является лишь техническим понятием. В результате изучения спекания создалось несколько различных представлений (теорий) сущности процесса и оценок роли тех или иных механизмов переноса массы материала в процессе уплотнения и упрочнения. При этом некоторые явления, происходящие при спекании, до сих пор не получили исчерпывающего объяснения. Особенно это касается процессов упрочнения и «активности» спекания. Наука о спекании – физика спекания – находится в стадии развития. Первую теорию спекания, основанную на общих законах физики, – теорию вязкого течения – предложил Я.И. Френкель. Диффузионный механизм спекания твердых тел впервые установил Б.Я. Пинес. Идеи Френкеля и Пинеса развиты затем Г. Кучинским, К. Херрингом, У.Д. Кингери, Я.Е. Гегузиным, Р.Л. Коблом, И.М. Лифшицем, Г.В. Самсоновым, М.М. Ристичем, В.М. Гропяновым, В.В. Скороходом, М.Ю. Бальшиным и другими. Основные научные положения теории спекания изложены Я.Е. Гегузиным[1].

Процессы спекания существенно различаются в зависимости от фазового состава спекаемых материалов. Различают спекание в твердой фазе, жидкостное и твердожидкостное. Несмотря на различия в составе фаз, сущность спекания определяют элементарные акты.

Элементарные акты спекания

Диффузионно-вакансионный механизм. Концентрация вакансий в пористом кристаллическом теле неравномерна (рис. 1.34). Вблизи искривленных поверхностей, например пор, вакансий больше, чем вдали от поры. Концентрация вакансий вблизи поры описывается уравнением Пинеса

$$\xi_R = \xi_0\left(1 + \frac{2\gamma}{R}\frac{\Omega}{kT}\right), \qquad (1.83)$$

где ξ_0 – равновесная концентрация тепловых вакансий,

$$\xi_0 = \exp(-E_V/kT); \qquad (1.84)$$

E_V – энергия образования вакансии (пара Шоттки), для тугоплавких оксидов $E_V \approx 1$ эВ; γ – поверхностная энергия; Ω – объем, приходящийся на вакансию; kT – фактор Больцмана.

[1] *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. – 2-е изд. – М.: Наука, 1984. – 312 с.

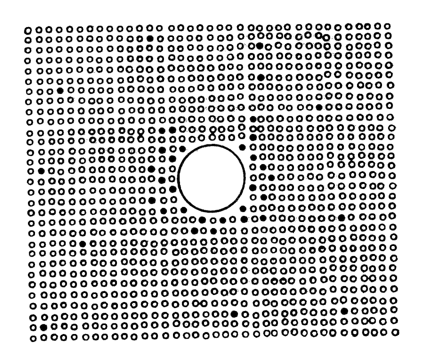


Рис. 1.34. Распределение вакансий (залитые кружочки) вблизи поры

Неравномерность распределения пор создает градиент концентрации вакансий $\Delta\xi_R$:

$$\Delta\xi_R = \frac{2\gamma}{R}\frac{\Omega}{kT}\xi_0. \qquad (1.85)$$

Градиент концентрации вакансий и является движущей силой диффузии вакансий в направлении от поры и в обратном направлении – диффузии атомов или ионов. Таким путем происходит заполнение (залечивание) пор веществом. По образному выражению Пинеса, «пора испаряется в кристалл», а атомы или ионы кристалла заполняют пору.

Спекание как диффузионная ползучесть под действием сил поверхностного натяжения. Частицы спекаемого материала при высоких температурах в той или иной степени находятся в термопластическом состоянии. При этом они испытывают капиллярное (лапласовское) давление $p_к$[1], направленное к центру и стремящееся сжать частицу. Для сферической частицы

$$p_к = 2\gamma/R, \qquad (1.86)$$

где R – радиус частицы; γ – поверхностное натяжение.

Микрокартина направления действия капиллярных сил в реальном теле, состоящем из многих частиц, исключительно сложна; полагают, что суммарное действие этих сил эквивалентно приложению внешнего давления всестороннего сжатия, под влиянием которого и перемещаются отдельные частицы и в конечном итоге сливаются подобно слиянию капель воды. Поры, находящиеся между частиц и внутри них, вытесняются из спекаемого тела. При этом происходит усадка, т. е. уменьшение линейных размеров тела. Такой процесс идет самопроизвольно, так как он сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии. Слияние частиц тормозится вязкостью η. Поэтому перемещение частиц $\Delta l/l$ при спекании пропорционально отношению

$$\Delta l/l \sim p_к/\eta. \qquad (1.87)$$

[1] Следует отметить, что это давление не так мало. Например, для сферической частицы тугоплавкого оксида $\gamma \approx 500$ мН/м, $R = 10$ мкм, $p_к \approx 1$ МПа.

Перемещение частиц, названное Френкелем вязким течением, представляет собой кооперативное перемещение атомов или ионов, происходящее диффузионным путем. Зависимость вязкости аморфных тел от коэффициента диффузии определяется формулой Френкеля

$$\eta = kT/D^*a, \qquad (1.88)$$

где D^* – коэффициент самодиффузии; a – среднее расстояние между атомами.

Вязкость кристаллических тел по Набарро и Херингу равна

$$\eta \approx \frac{kT}{D^*a}(l/a)^2, \qquad (1.89)$$

где l – длина пути диффузии, равная расстоянию между источниками и стоками вакансий.

Как под влиянием капиллярных сил самого тела, состоящего из множества частиц, так и при приложении некоторой внешней нагрузки тело может течь без нарушения его сплошности. Такое явление называют диффузионно-вязкой ползучестью (рис. 1.35). Ползучесть зависит от нагрузки. Различают непороговые механизмы, при которых деформация тела происходит при сколь угодно малых напряжениях, и пороговые, ползучесть при которых проявляется лишь при некотором значении напряжения. При непороговой ползучести тело ведет себя подобно ньютоновской жидкости. При пороговой ползучести проявляется пластическое течение. При достижении некоторого порога в плоскости скольжения перемещаются дислокации. Значение порогового напряжения по оценке для тугоплавких оксидов не так велико (~1 Н/мм).

Присутствие на поверхности тела поверхностно-активной среды (ПАВ), например, добавок, понижающих поверхностную энергию, приводит к облегчению пороговой ползучести (эффект Ребиндера). Важно обратить внимание, что перенос массы материала в диффузионно-вакансионном процессе и при диффузионно-вязком течении осуществляется перемещением атомов или ионов, а не макрочастиц.

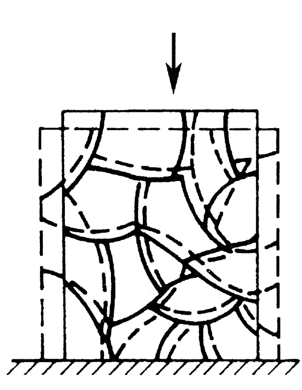


Рис. 1.35. Схема преобразования формы зерен в поликристаллическом образце в процессе диффузионной ползучести под влиянием сжимающего усилия (указано стрелкой)

Процесс in situ[1]. Фактическая скорость спекания значительно выше (10^4 раз) скорости транспорта массы по диффузионному механизму. Например, в теории диффузионного спекания приводится формула для вычисления продолжительности спекания $\tau = l^2/D\Pi$, где l – размер тела; D – коэффициент диффузии; Π – начальная пористость. Формула получена из известной формулы дрейфа атома. Если бы спекание проходило в чисто диффузионном режиме, то для спекания кубика со стороной 1 см, пористостью 0,1 при $D \approx 10^{-9}$ см²/с потребовалось бы $\tau \approx 10^7$ с (~100 сут). Фактически такой кубик спечется при температуре спекания за 30 мин.

Другой факт. Усадка материала при обжиге обычно происходит в основном при подъеме температуры, а не в период изотермической выдержки, т. е. спекание протекает при сравнительно более низких значениях коэффициента диффузии. Наконец приведем результаты спекания пластинчатого корунда, по Гегузину. В сырце при прессовании пластинки располагались своей широкой плоскостью перпендикулярно усилию прессования. При обжиге усадки в этом направлении не было, хотя поры между пластинками в этом направлении остались. Усадка и уменьшение пористости наблюдались в направлении, параллельном широким плоскостям пластинок; пластинки при спекании как бы вдвигались в поры между пластинками. Следует отметить, что диффузионное залечивание пор и диффузионная ползучесть под действием сил поверхностного натяжения в изотермических условиях равновероятны во всех направлениях. Усадка пластинчатых образцов в направлении, перпендикулярном усилию прессования, легко объяснима, если допустить перемещение целых макроскопических частиц.

В общем случае спекание изометричных частиц объясняется следующим образом. Частицы на месте (in situ) в зависимости от своей формы, размера и расположения приспосабливаются к той полости, которую им энергетически (с точки зрения минимума свободной энергии) выгодно занять среди других частиц. Этот процесс сопровождается некоторым поворотом частиц, скольжением и движением (уменьшением) границ. Причинами движения макрочастиц являются диффузионная гомогенизации, тепловая флуктуация, собирательная рекристаллизация, действие поверхностных (капиллярных) и внутренних сил и др.

[1] In situ (лат.) – на месте.

Стадии спекания

Условно при спекании выделяют пять стадий (рис. 1.36): *I* – припекание, на этой начальной стадии создаются и увеличиваются контакты между соседними частицами, но границы частиц сохраняются; *II* – спекание на этой основной стадии, обособляются две фазы: фаза вещества и фаза пустоты. Частицы как бы сливаются между собой или подстраиваются друг к другу, но замкнутых пор еще не образуется. Происходит локальное спекание в объеме отдельных областей и разделение этих областей «фазой пустоты» (фрагментация); *III* – образование замкнутых пор; *IV* – удаление закрытых пор; *V* – образование структуры термодинамически устойчивого распределения конденсированных фаз. В действительности стадии могут протекать одновременно. Движущей силой на всех стадиях является стремление системы к минимуму свободной энергии, но механизмы массопереноса могут быть разными. Последовательность стадий спекания, конечно, условна.

При обжиге уплотнение и упрочнение идут несимбатно. Материал сначала уплотняется, а упрочнение происходит на последних этапах спекания, когда усадка (уплотнение) уже незначительна. Это обстоятельство позволяет предположить, что процесс припекания идет на последней стадии спекания, а не на первой.

Припекание. Сначала рассмотрим припекание одноименных твердых сферических частиц, контакт которых показан на рис. 1.37. Частицы имеют выпуклую (положительную) кривизну, а перешеек, или «шейка», между ними – вогнутую (отрицательную). Присутствие в системе участков с различной по знаку кривизной поверхности обусловливает и различные механизмы припекания: *1* – механизм диффузионно-вязкого течения; 2 – механизм объемной диффузии (может протекать в двух вариантах – когда избыточные вакансии уходят за пределы системы и когда они остаются в объеме системы); 3 – механизм поверхностной диффузии; 4 – механизм испарения – конденсации; 5 – дислокационный механизм. Кроме перечисленных механизмов самопроизвольного припекания, оно может происходить также при условии, когда извне приложены силы (горячее прессование), вызывающие течение вещества в приконтактной области. Припекание может протекать одновременно по нескольким механизмам или преимущественно по некоторым в зависимости от температуры и свойств материала.

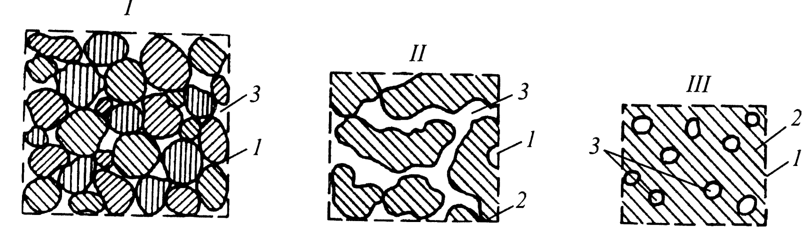


Рис. 1.36. Стадии *I–III* процесса спекания:

I – припекание; *II* – спекание; *III* – образование закрытых пор и их зарастание; *1* – суммарный объем фаз; *2* – твердая фаза; *3* – поры

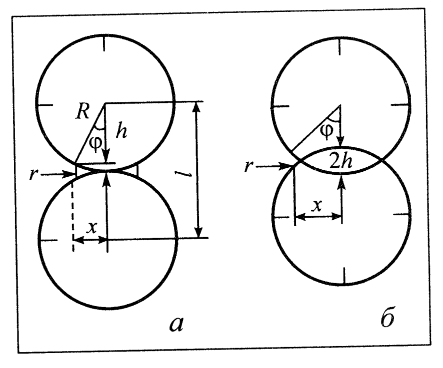


Рис. 1.37. Геометрия контактного перешейка:

а – расстояние между центрами крупинок неизменно; *б* – расстояние между центрами крупинок уменьшается

Механизм диффузионно-вязкого течения. Течение вещества происходит под влиянием разности лапласовского капиллярного давления на разных участках системы из двух сфер и перемычки. Вследствие положительной кривизны сферы стягиваются к центру кривизны, а шейка, имея отрицательную кривизну, расширяется.

В аморфных веществах течение идет путем кооперативного перемещения атомов по механизму диффузионно-вязкой ползучести. В кристаллических телах для того, чтобы капиллярное давление γ/R[1] явилось причиной пластического течения, оно должно превышать некоторое напряжение – порог, равный Gb/R, где G – модуль упругости сдвига; b – вектор Бюргерса. Если это условие, называемое оценкой Херринга, рассматривать применительно к одиночной поре, то действительно пора не может залечиваться по механизму пластического течения лишь под влиянием капиллярных сил, так как для тугоплавких оксидов и металлов $\gamma < Gb^2$. Применительно к контакту двух сфер напряжение капиллярных сил пропорционально R/x, где x – радиус шейки[3]. При

[1] Лапласовское давление приведено для цилиндрической поверхности (отличие от формулы (1.86)).

[2] Для тугоплавких оксидов G = 10 кН/см², $b = 3\cdot10^{-8} \div 5\cdot10^{-8}$ см, $\gamma = 300 \div 1000$ мН/м.

[3] Напряжение в зоне контакта двух сфер, вызванное капиллярным давлением, равно $p_к = F_к/\pi x^2$, где $F_к$ – капиллярная сила; πx^2 – площадь контакта. Капиллярное давление, в свою очередь, равно поверхностному натяжению, действующему по окружности контакта и равному $2\pi Rg$. Следовательно, $F_к/\pi x^2 = 2\pi R\gamma \sim R/x^2$.

некотором малом значении x капиллярное давление будет $>Gb/R$, таким образом, в области контакта по малой площади шейки может протекать припекание по механизму пластического течения до некоторого предельного значения радиуса шейки. При спекании по механизму диффузионно-вязкого течения как аморфных, так и кристаллических тел происходит сближение частиц, т. е. усадка.

Механизм объемной диффузии. Движущей силой в данном случае является разница концентрации вакансий. В районе шейки под вогнутой поверхностью концентрация вакансий больше (как вблизи поры), чем в сферах, и вакансии пойдут из шейки в частицы, а вещество потечет в обратном направлении, и шейка будет расти. Разница в концентрации вакансий, по Пинесу, оценивается выражением (1.85) Если вакансии остаются в объеме частиц, то усадки при припекании не происходит, а если вакансии стекают за пределы системы, увеличение контактной площади сопровождается сближением центров частиц – усадкой. По экспериментальным данным усадки можно рассчитать коэффициент самодиффузии D^* по уравнению Кобла

$$D^* = (2kTR^3/5\gamma\Omega\tau)\ (\Delta l/l)^{5/2}, \qquad (1.90)$$

где kT – фактор Больцмана; R – средний размер спекаемых зерен или блоков мозаики (путь диффузии); γ – поверхностная энергия; Ω – объем вакансии; τ – время от начала изотермической выдержки; $\Delta l/l$ – усадка за время τ.

Значения коэффициента самодиффузии, рассчитанные по формуле (1.90), совпадают с коэффициентом самодиффузии, найденным изотопным методом. Это является косвенным подтверждением диффузионного характера спекания.

Механизм поверхностной диффузии. При повышенных температурах перенос материала по поверхности может осуществляться как вследствие перемещения легкоподвижных атомов, находящихся в состоянии адсорбции (адатомы), так и вследствие перемещения атомов в тонком приповерхностном слое, в котором из-за присутствия дефектов структуры диффузионная подвижность атомов превосходит их подвижность в объеме. Но если поверхность загрязнена различного рода примесями («стопорами»), то несмотря на значительную диффузионную подвижность атомов переноса массы может не быть, так как в этом случае может отсутствовать градиент химического потенциала. Однако коэффициент поверхностной диффузии $D_s = D_0\exp(-E/kT)$ может превосходить коэффициент объемной диффузии D_V в связи с существенно большим значением предэкспоненциального множителя (D_0 – частотный фактор, не зависящий от температуры) и малым значением энергии активации поверхностной диффузии.

Считается, что поверхностная диффузия приводит к сглаживанию поверхности частиц и пор. Поверхностная диффузия характеризуется наибольшей энергией активации и происходит при сравнительно низких температурах, в то время как объемная диффузия интенсивно протекает при высоких температурах. Соотношение потоков объемной и поверхностной диффузии зависит от температуры, размеров и числа пор. В оксидах при температурах, близких к плавлению, поры размером менее 10^{-8} см способствуют поверхностной диффузии. При понижении температуры быстро возрастает отношение D_s/D_V, а критический размер пор возрастает. Следовательно, при сравнительно низких температурах припекание идет по механизму поверхностной диффузии, а при высоких – по механизму объемной. Перенос вещества по поверхности не приводит к уплотнению спекаемого тела.

Механизм переноса вещества через газовую фазу (механизм испарение–конденсация). В связи с зависимостью упругости пара над поверхностью от кривизны поверхности вещество будет испаряться с выпуклых участков и конденсироваться на вогнутой поверхности шейки. Кинетика припекания зависит от давления пара вещества. Механизм испарение – конденсация не приводит к усадке и уплотнению спекаемого тела. Он играет существенную роль при спекании материалов высшей огнеупорности, у которых D_V очень мал; например, по механизму испарение – конденсация припекаются частицы карбида кремния. В карбиде кремния даже при 2000 °С коэффициент самодиффузии составляет 10^{-20} см^2/с, что на 10 порядков ниже, чем у большинства тугоплавких оксидов. В подобных случаях используют метод реакционного спекания.

Метод реакционного спекания. По Гузману, реакционное спекание – это процесс снижения пористости керамической заготовки за счет заполнения пор конденсированными продуктами химических реакций, протекающих при участии компонентов, поступающих извне преимущественно в газообразном состоянии. Реакция между компонентами заготовки и внешними реагентами (газом) идет по поверхности частиц; продукт реакции заполняет поры между частицами, при этом центры частиц не смещаются и заготовка при правильно заданной начальной пористости сохраняет первоначальные геометрические размеры.

Реакционное спекание – процесс уплотнения и упрочнения, осуществляемый благодаря прохождению химических реакций при высоких температурах непосредственно в теле прессовки между спекаемым материалом и газовым или жидким реагентом, поступающим извне. Реакционное спекание существенно зависит от исходной пористости

заготовки. Для получения беспористого материала необходимо, чтобы объем пор заготовки был равен объему продуктов реакции. Когда начальный объем пор меньше объема продуктов реакции, но в заготовке еще остается непрореагировавший компонент, реакция или прекратится, или будет продолжаться, раздвигая зерна, что сопровождается увеличением объема заготовки. Это обычно связано с образованием пор между частицами. Когда начальная пористость больше объема продуктов реакции при полностью прореагировавшем активном компоненте заготовки, в последней остаются незаполненные поры.

При реакционном спекании необходимо учитывать три аспекта: термодинамический – возможность и направление реакции; порометрический – закономерности изменения поровой структуры, происходящие при химических реакциях; кинетический – скорость реакции, включая диффузию реагентов через слой продуктов реакции. Критерием реакционного спекания является объемный эффект реакции (ОЭР) δ, который представляет собой разницу между приращением объема и единицей:

$$\delta = \left[\frac{\rho_1}{\rho_2} \left(1 + \Delta m / 100\right) - 1 \right] \cdot 100, \qquad (1.91)$$

где ρ_1 – начальная плотность реагента; ρ_2 – конечная плотность (реагент полностью прореагировал); Δm – изменение массы.

Пример. Образование карбида кремния по реакции $C_{тв}+Si_{г} = SiC_{тв}$ дает увеличение массы $\Delta m = (40 - 12)\cdot 100/12 = 233$ %, где 40 и 12 – молекулярные массы соответственно SiC и C. Табличные значения плотности твердого углерода – 1,3, карбида кремния – 1,83. Подставляя эти значения в формулу, получим $\delta = 1{,}3/1{,}83(1 + 233/100) - 1 = 1{,}33$, или 133 %.

Если в формуле (1.91) плотность ρ_1 и ρ_2 выразить через пористость $П = (1 - \rho_{каж}/\rho)100$ и произвести соответствующие преобразования, получим

$$П_2 = П_1 - \delta(1 - П_1/100), \qquad (1.92)$$

где $П_1$ и $П_2$ – начальная и конечная пористость заготовки соответственно.

При полном спекании $П_2 = 0$. Подставляя это значение в формулу (1.92), получим начальную пористость $П_1'$

$$П_1' = 100\delta/(100 + \delta). \qquad (1.93)$$

Значение $П_1'$ является критическим для данной химической реакции. На рис. 1.38 показана зависимость конечной пористости от начальной и от ОЭР в виде семейства линий равной пористости, называемых изопорами. Нулевая изопора соответствует $П_2 = 0$. Участок номограммы, расположенный выше ее, соответствует области, в которой $П_2 > 0$; участок ниже нулевой изопоры соответствует разрыхлению. Для получения беспористых изделий при малых значениях ОЭР требуется низкая начальная пористость заготовок, а при больших ОЭР, наоборот, заготовки должны иметь большую пористость. В тех случаях, когда ОЭР велик, а увеличение пористости заготовки по технологическим условиям нерационально (снижается прочность заготовки), реальным путем решения проблемы является преднамеренное снижение ОЭР, что практически реализуется введением в исходную массу инертного заполнителя. В качестве примера в табл. 1.14 приведены значения Δm и ОЭР для реакций в системе.

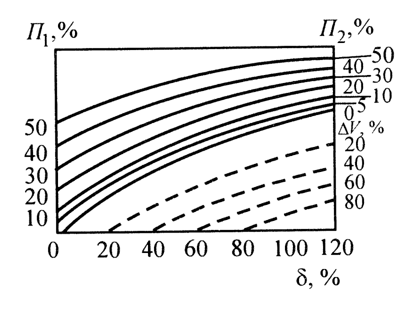


Рис. 1.38. Взаимосвязь объемного эффекта реакции δ, величины разрыхления ΔV, начальной $П_1$ и конечной $П_2$ пористости при реакционном спекании

Дислокационное припекание. На контакте спекающихся частиц экспериментально установлено скопление дислокаций, названное «розеткой спекания». Зарождение дислокаций обусловлено пластическим течением контактирующих частиц, которое вызвано капиллярным давлением, образующимся при малом значении радиуса шейки контакта в начале припекания. Образование дислокаций происходит с убылью свободной энергии, так как при этом исчезают границы между частицами, и граничная энергия как бы переходит в энергию дислокаций. Дислокационное припекание идет за счет убыли межфазной энергии, а не энергии свободных поверхностей и сопровождается значительной и интенсивной усадкой. Припекание под влиянием внешней нагрузки происходит вследствие ползучести по механизму Набарро – Херринга или по Коблу (при малых нагрузках) или по механизму пороговой ползучести (при больших нагрузках).

Влияние размера частиц на длительность припекания. Длительность припекания увеличивается с ростом размера частиц. Время спекания τ_2 частиц с размером R_2 равно длительности спекания τ_1 частиц R_1, умноженной на K^v ($K^v = R_2/R_1$):

$$\tau_2 = K^v \tau_1. \qquad (1.94)$$

***Таблица 1.14.* Расчетные величины Δm и ОЭР некоторых реакций в системе SiO–C–O–N (по Гузману)**

Реакция	Исходные реагенты (шихта) в твердом состоянии	Конечный продукт	Δm, %	ОЭР, %
Система Si–C				
$Si_{тв} + C_{тв} = SiC_{тв}$	Si + C	SiC	0,0	–29,8
$Si_{тв.ж} + C_{г} = SiC_{тв}$	Si	SiC	42,7	4,5
$Si_{тв} + C_{ж\,г} = SiC_{тв}$	C	SiC	233,3	132,0
Система Si–N				
$3Si_{тв.ж} + 2N_2 = Si_3N_4$	3Si	Si_3N_4	66,5	23,1
Система Si–O				
$Si_{тв} + SiO_{2тв} = 2SiO_{г}$	$Si + SiO_2$	2SiO	0,0	10,8
$Si_{тв} + 1/2O_2 = SiO_{г}$	Si	SiO	57,0	71,5
$Si_{тв} + O_2 = SiO_{2тв}$	Si	SiO_2	113,9	116,7
Система Si–C–N				
$Si_3N_4 + 2C = 3SiC + 2N_2$	$Si_3N_4 + 3C$	3SiC	–31,8	–39,2
$3SiC + 2N_2 = Si_3N_4 + 3C$	3SiC	Si_3N_4	46,6	64,4
Система Si–O–N				
$2Si + 1/2O_2 + N_2 = Si_2ON_2$	2Si	Si_2ON_2	78,3	50,2
$Si + SiO_2 + N_2 = Si_2ON_2$	Si + SiO	Si_2ON_2	38,8	10,6
$3Si + SiO_{2кварц} + N_2 = 2Si_2ON_2$	3Si + SiO	$2Si_2ON_2$	38,8	22,9
Система Si–O–C				
$2Si + CO = SiC + SiO$	2Si	SiC	–28,6	–47,5
$3Si + 2CO = 2SiC + SiO_2$	3Si	$2SiC + SiO_2$	66,5	41,8
$SiC + O_2 = SiO_2 + C$	SiC	$SiO_2 + C$	79,8	154,0
$SiC + 2CO = SiO_2 + 3C$	SiC	$SiO_2 + 3C$	139,7	274,4

Уравнение (1.94) известно как закон размеров. Показатель степени ν зависит от механизма спекания и равен 1 при вязком течении, 2 при механизме испарение – конденсация, 3 при припекании по механизму объемной диффузии и 4 при поверхностной диффузии. Закон размеров используют для определения ведущего механизма спекания. Он соблюдается для изотропных веществ, частицы которых имеют размер $R_0 = 10^{-3} \div 10^{-2}$ см. Припекание разнородных тел идет по законам гетеродиффузии. Различают припекание взаимно нерастворимых тел и взаимно растворимых.

Взаимно нерастворимые тела. Увеличение площади контакта на атомном уровне между двумя частицами веществ *A* и *B* энергетически целесообразно при условии, если возникающая новая граница *A–B* имеет поверхностную энергию меньшую, чем сумма поверхностных энергий двух поверхностей веществ *A* и *B*, равных по площади возникшей границе *A–B* и исчезнувших при ее образовании:

$$\gamma_{A-B} < (\gamma_A + \gamma_B), \qquad (1.95)$$

где γ_{A-B} – межфазная энергия на границе фаз *A* и *B*; γ_A и γ_B – поверхностная энергия фаз соответственно *A* и *B*.

При выполнении основного условия (1.95) могут быть два случая:

$$\gamma_{A-B} < |\gamma_A - \gamma_B|, \qquad (1.96)$$

$$\gamma_{A-B} > |\gamma_A - \gamma_B|. \qquad (1.97)$$

В случае $\gamma_{A-B} < |\gamma_A - \gamma_B|$ частицы *A* с большей поверхностной энергией покрываются веществом *B* с меньшей поверхностной энергией. Покрытие может идти по механизму поверхностной гетеродиффузии или переносом вещества через газовую фазу (рис. 1.39).

Упругость паров твердого тела $p \sim \exp(-q/kT)$ и его поверхностное натяжение связаны обратной зависимостью, так как $q \sim \gamma$ (q – теплота испарения) и, следовательно, $p \sim \gamma^{-1}$. В нашем примере упругость паров вещества *B*, имеющего меньшее значение γ, больше упругости паров вещества *A*, что и обусловливает направленный перенос атомов *B* через газовую фазу к поверхности вещества *A*. Покрываемым телом будет тело с высокой температурой плавления, а покрывающим – более легкоплавкое. Какое тело будет покрывающим или покрывае-

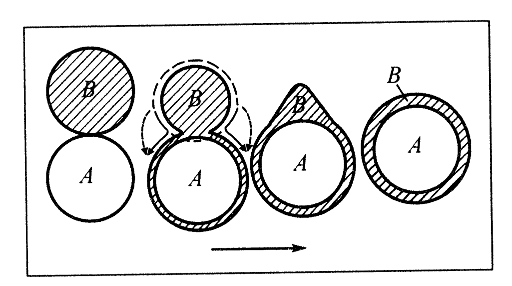


Рис. 1.39. Схематическое изображение этапов припекания крупинок из взаимно нерастворимых веществ *A* и *B* при условии $\gamma_{A-B} < |\gamma_A - \gamma_B|$; стрелкой показана последовательность припекания

мым, зависит также от соотношения размеров частиц. Как только вещество A покроется несколькими молекулярными слоями вещества B, покрытие через газовую фазу прекратится и дальнейшее спекание возможно механизмом гетеродиффузии.

Полная взаимная нерастворимость наблюдается тогда, когда вещества резко различаются по температуре плавления и, следовательно, имеют неодинаковую диффузионную подвижность атомов. Неравенство коэффициентов диффузии $D_A \neq D_B$ сопровождается эффектами Френкеля и Киркендала. Положим, что $D_A > D_B$ (рис. 1.40), в этом случае поток атомов A через поверхность исходного контакта будет больше, чем встречный поток B. В зоне A будут возникать избыточные вакансии, которые могут либо уходить за пределы образца (внешний сток), либо коагулировать, образуя поры (внутренний сток). При внешнем стоке наблюдается перемещение начальной границы между A и B в сторону A – это эффект Киркендала. При внутреннем стоке образуется пористость – эффект Френкеля. Оба эффекта являются конкурирующими и часто происходят одновременно. При эффекте Киркендала кажущаяся плотность не меняется, при эффекте Френкеля – убывает, т. е. происходит разрыхление.

Пористость образуется в веществе, у которого больше коэффициент диффузии. Если $D_{A \to B} > D_{B \to A}$, то, как правило, $\Delta H^A_{\text{исп}} < \Delta H^B_{\text{исп}}$. Сравнивая значения $\Delta H_{\text{исп}}$, представляется возможность по наименьшему значению теплоты испарения определить зону разрыхления при гетеродиффузии. Диффузионная пористость, образующаяся по механизму эффекта Френкеля, характерна тем, что поры имеют огранку кристаллов того тела, в котором они образуются (кристалл пустоты). Припекание взаимно растворимых тел при $D_A \approx D_B$ происходит в общем так же, как одноименных тел. При $D_A \neq D_B$ припекание сопровождается эффектами Френкеля и Киркендала.

Влияние газовой фазы на припекание и спекание. Диссоциация оксидов, как известно, лимитируется содержанием кислорода в газовой среде. Чем меньше кислорода в газовой среде, тем больше концентрация кислородных вакансий в оксиде и тем быстрее пойдет спекание. Практическое значение состав газовой среды имеет, например, при спекании хромоксидных огнеупоров. Оксид хрома при обжиге диссоциирует по реакции $Cr_2O_3 \rightleftarrows 2Cr_{\text{тв}} + 3/2O_2$. Парциальное давление кислорода над оксидом $p^{\text{дис}}_{O_2} = K^{2/3}[Cr]^{4/3}$, где K – константа равновесия реакции диссоциации. Увеличение p_{O_2} в газовой среде снижает концентрацию кислородных вакансий в оксиде, а значит, и его способность к диффузионному спеканию. На воздухе при атмосферном давлении оксид хрома не спекается даже при 1750 °С, в то время как в вакуумной печи процесс спекания начинается при 950 °С, а при 1400 °С полностью заканчивается за 20 мин.

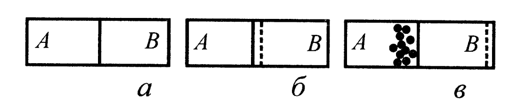


Рис. 1.40. Схематическое изображение эффекта Киркендала (*б*) и Френкеля (*в*); *а* – исходное положение (по Гегузину)

Припекание и спекание с участием жидкой фазы. Жидкая фаза на контакте твердых частиц распространяется по поверхности твердой фазы по двум механизмам: поверхностной диффузии и растекания. Первый путь – медленный и дает покрытие твердых частиц очень тонким слоем жидкости. Реальное значение для спекания имеет растекание. Первый путь возможен при условии $\gamma_{11} \geq 2\gamma_{12}$, где γ_{11} и γ_{12} – межфазная энергия на границе соответственно твердое – твердое и твердое – жидкое. Спекание идет лучше, когда твердые частицы растворяются в жидкой фазе, а жидкая фаза имеет малую вязкость.

Растекание жидкости по поверхности твердых тел существенно зависит от шероховатости. При некотором количестве жидкости вокруг твердых тел образуется жидкая манжета. Между твердыми частицами и манжетой возникают капиллярные силы $F_{\text{кап}}$, состоящие из сил Лапласа, связанных с кривизной поверхности манжеты $F_{\Delta R}$, и сил поверхностного натяжения F_σ, не связанных с кривизной, а зависящих от краевого угла смачивания θ.

Объединяя $F_{\Delta R}$ и F_σ в одно выражение, получим выражение приведенной капиллярной силы $F'_{\text{кап}}$ для двух сферических частиц радиусом R:

$$F'_{\text{кап}} = K\gamma\pi R\cos\theta, \qquad (1.98)$$

где K – коэффициент, зависящий от формы частиц и количества жидкости. Например, при слипании шарика с плоскостью K меняется от 2 до 4; наибольшее значение соответствует исчезающе малому объему манжеты. Сила сцепления частиц шлака манжетой чугуна достигает $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ Н. Сила сцепления оксидов размером 2–3 мм шлаковыми расплавами составляет 10^{-2}–$2 \cdot 10^{-3}$ Н.

Спекание в присутствии жидкой фазы принято характеризовать тремя последовательными стадиями. Однако последовательность, описанная далее, не соблюдается при спекании некоторых масс. Первую стадию (припекание) называют процессом перегруппировки. Появившаяся жидкая фаза заполняет зазоры между частицами и об-

легчает перемещение частиц, приводящее к уплотнению прессовки. Усадка прессовки описывается уравнением

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{1}{3}\frac{\Delta V}{V} = \frac{9\gamma}{4\eta R}\tau^{1-y}, \qquad (1.99)$$

где y – поправка на изменение геометрии пор при спекании, $y < 1$; τ – длительность спекания.

Из уравнения (1.99) следует, что начальная скорость усадки прямо пропорциональна поверхностному натяжению γ, обратно пропорциональна вязкости η и размеру частиц R. Полное уплотнение системы сферических зерен происходит при объемной доле жидкой фазы 35 %. Вторая стадия определяется протеканием процессов перекристаллизации через жидкую фазу и называется растворение – осаждение. Существенную роль этот процесс может иметь лишь в системах с небольшим количеством жидкой фазы (например, при обжиге динаса). На этой стадии сначала растворяются более мелкие частицы, жидкая фаза при этом становится пересыщенной по отношению к исходному веществу и из нее выпадают кристаллы, как правило, более крупные; жидкая фаза вновь становится ненасыщенной и процесс перекристаллизации продолжается. Перекристаллизация интенсифицируется, если состав расплава лежит в области первичной кристаллизации той фазы, которую необходимо получить при спекании. В этом случае расплав содержит сиботаксические группы, соответствующие строению выделяющейся из расплава твердой фазы. Процесс растворение – осаждение может не сопровождаться усадкой и может даже вызвать разрыхление вследствие кристаллизационного давления.

На заключительной стадии спекания с участием жидкой фазы самой жидкой фазы может и не быть. Общая усадка при этом может существенно затормозиться. В общем случае спекание с участием жидкой фазы идет быстрее, чем чисто твердофазное. Этому способствует значительно более высокий коэффициент диффузии в жидких телах. Поэтому часто для облегчения спекания в состав шихт для образования жидкой фазы вводят легкоплавкие вещества.

Усадка при спекании. Первоначально считали, что общая усадка есть сумма усадок при припекании по контактам. Сопоставляя реальные скорости спекания и скорости диффузионных процессов, главную роль в усадке придают механизму in situ.

Механизм скольжения макрочастиц при спекании не отвергает роли усадки, происходящей при припекании частиц, и протекания (особенно при изотермической выдержке) капиллярных и более медленных диффузионных и других процессов спекания. Немало случаев, когда

процесс спекания в целом носит диффузионный характер, что нетрудно понять, так как механизм приспособления частиц к той полости, которую они занимают «на месте», тоже осуществляется с участием диффузионных процессов.

Изменение размера пор и зерен при спекании. С увеличением контакта между частицами поры сфероидизируются и, располагаясь по границам зерен, затем принимают цилиндрическую форму. Фаза пустоты при этом может быть представлена совокупностью сообщающихся протяженных открытых пор (каналов). Цилиндрические поры, у которых длина становится много больше диаметра, начинают дробиться с образованием закрытых пор. Характерно, что при спекании различных веществ пористость во всех случаях остается открытой до достижения материалом плотности ~85 % (иногда до 95 %), после чего образуются закрытые поры, и при относительной плотности ~95 % открытых пор уже не бывает. Переход открытой пористости в закрытую не зависит от материала и начальной пористости прессовки, а определяется геометрическими изменениями, неизбежными при переходе от укладки порошка к монолитному телу.

Механизм спекания (залечивания) одиночной поры зависит от свойств среды. В аморфном теле пора залечивается вследствие вязкого течения вещества в пору. В кристаллическом теле характер спекания зависит от отношения размера поры R к среднему расстоянию стока вакансий l, $v = R/l$ (рис. 1.41).

При $v \ll 1$ пора расположена в одном элементе структуры и залечивается диффузионным растворением поры; при этом размер блока уменьшается. При $v \gg 1$ пора расположена в среде, которую можно рассматривать как однородную изотропную и вязкую. Пора залечивается по механизму диффузионно-вязкого течения вещества в пору (как и в аморфном теле); при этом получается характерная радиальная структура. При $v \approx 1$ пора находится на границе зерен или на пересечении границ блоков. При залечивании поры (пор) наблюдается согласованное перемещение всех блоков к поре.

Коалесценция. В системе пор и зерен убыль свободной энергии пористого тела может быть реализована тремя путями:

1. Спеканием, т. е. залечиванием отдельных пор, уменьшением их объема (пористости); процесс сопровождается усадкой и повышением кажущейся плотности (внешнее спекание).
2. Уменьшением суммарной поверхности пор за счет их укрупнения при неизменном общем объеме пор; этот процесс называют коалесценцией (внутреннее спекание).
3. Уменьшением суммарной поверхности границ раздела зерен вследствие роста крупных зерен за счет мелких; этот процесс назы-

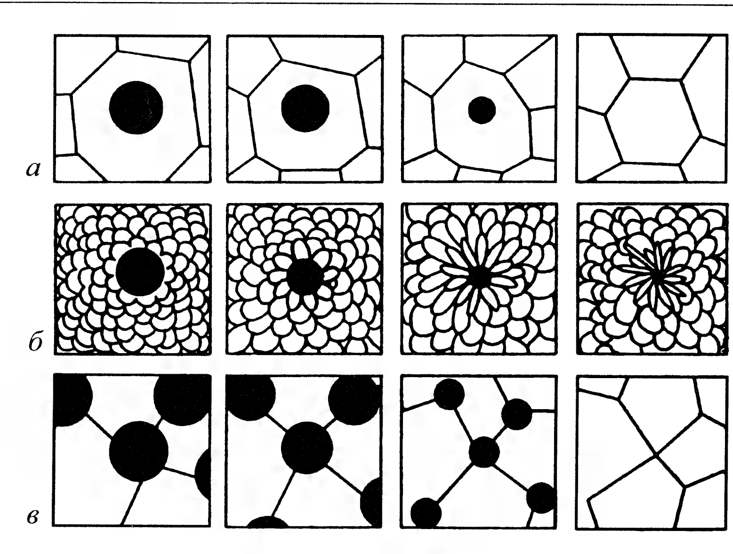


Рис. 1.41. Схемы залечивания изолированной поры: *а* – $\nu << 1$; *б* – $\nu >> 1$; *в* – $\nu \approx 1$ (по Гегузину)

вают собирательной рекристаллизацией, он протекает при малых значениях пористости на более поздних стадиях спекания.

Соотношение уменьшения свободной энергии при спекании $\Delta F'$ и коалесценции $\Delta F''$ определяют по формуле

$$\Delta F''/\Delta F' = 1 - n^{-1/3}, \quad (1.100)$$

где n – число пор в единице объема.

При достаточно больших значениях n $\Delta F''/\Delta F' \approx 1$, это значит, что спекание и коалесценция термодинамически одинаково целесообразны, но соотношение между коалесценцией и спеканием зависит также и от энергии активации этих процессов. Например, энергия активации коалесценции при спекании оксида магния меньше энергии активации спекания. И, действительно, при обжиге магнезиальных огнеупоров при высоких температурах (1800–1850 °С) наблюдаются очень незначительное уменьшение общей пористости и существенное увеличение размера пор.

Вероятность спекания, или коалесценции, зависит также от расстояния между стоками и источниками вакансий. Оба процесса в спекаемой прессовке могут идти одновременно. В областях, далеких от границы, происходит коалесценция, вблизи границы – спекание. В соответствии с этим реальное поликристаллическое тело можно разграничить на три зоны. Из них первая, наиболее удаленная от границы, имеет максимальные по размеру поры. Вторая зона – промежуточная. Третья зона не содержит пор – корка. Со временем беспористая корка утолщается. Рост ее ширины сопровождается увеличением плотности образца и является заключительным этапом спекания пористого тела. Схема «корочного механизма спекания» поликристаллического тела изображена на рис. 1.42.

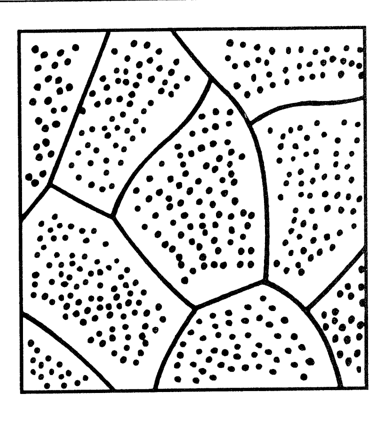


Рис. 1.42. Схематическое изображение сетки «корочек», пронизывающих пористое тело; точками показаны поры

Для протекания процесса коалесценции необходимо определенное соотношение размеров пор (поры совершенно одинакового размера коалесцировать не могут). Критический размер пор $R_{крит}$ определяют по формуле

$$R_{крит} = \frac{2\gamma\Omega}{kT}\xi_0 \frac{1}{\Delta}, \quad (1.101)$$

где γ – поверхностное натяжение; Ω – объем, приходящийся на вакансию в кристалле; kT – фактор Больцмана; ξ_0 – равновесная концентрация тепловых вакансий; Δ – пересыщение вакансий, т. е. насколько средняя концентрация вакансий больше равновесной. Если $R > R_{крит}$ – пора растет и называется надкритической, если $R < R_{крит}$ – пора растворяется и называется подкритической. Пересыщение со временем τ монотонно убывает вследствие приближения системы к равновесию и при $\Delta = 0$ $R_{крит} \to \infty$, т. е. с течением времени надкритическими порами будут становиться все более крупные поры.

Размеры пор при спекании могут увеличиваться и другими путями. Рассмотрим случай увеличения размера закрытых пор при их столкновении. Давление газа в закрытых порах приходит в равновесие с лапласовским давлением. При этом, исходя из равенства $p_0(R_0/R_{равн})^3 = 2\gamma/R_{равн}$, равновесный размер пор выражается уравнением

$$R_{равн} = \sqrt{p_0 R_0^3 / 2\gamma}, \quad (1.102)$$

где p_0 – давление газа в поре при температуре закрытия пор, $p_0 \approx 0{,}1$ МПа; R_0 – первоначальный радиус поры.

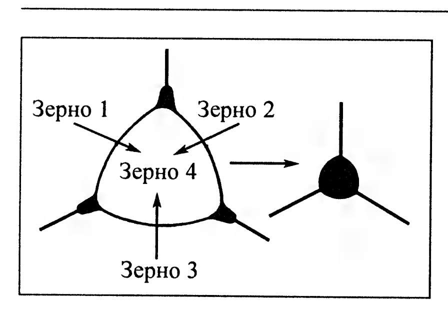


Рис. 1.43. Схема слияния пор, движущихся с границами в процессе рекристаллизации

Поры разного размера, передвигаясь в теле, находящемся в термопластическом состоянии, при столкновении друг с другом, сливаясь, будут иметь размер объединенной поры больше суммы объемов пор до слияния, так как лапласовское давление при этом уменьшится. Движение пор под влиянием градиента температур идет в направлении к более высокой температуре и осуществляется по механизму испарение – конденсация. Скорость движения зависит от размеров пор – крупные становятся еще крупнее.

На стадии спекания, когда активно происходит собирательная рекристаллизация, могут сливаться и поры, движущиеся вслед за перемещающимися границами. Схема такого слияния пор показана на рис. 1.43.

Собирательная рекристаллизация. На конечных стадиях спекания наблюдается рост крупных зерен кристаллов. Определяющей силой роста зерен является избыточная поверхностная энергия искривленных границ. Зерна материала при спекании занимают места в системе плотной упаковки. Угол между границами трех зерен стремится к 120°, а сами зерна – к форме шестигранника. Реальные зерна имеют обычно разное число сторон, границы их искривлены и их число не равно шести. У зерен с меньшим числом сторон границы выпуклы, если смотреть от центра зерна. Большинство границ зерен с числом сторон более шести будут вогнутыми, если смотреть от центра зерна (рис. 1.44). Стремясь уменьшить свободную энергию, границы двигаются к своим центрам кривизны, вследствие чего зерна с числом сторон больше шести увеличиваются, а зерна, имеющие меньше шести сторон, уменьшаются. Происходит рост крупных зерен за счет мелких, называемый собирательной, или вторичной, рекристаллизацией[1].

[1] Характерное различие между первичной кристаллизацией (из расплава) и вторичной рекристаллизацией состоит в том, что в первом случае границы зерен движутся от центра кривизны (выпуклые), а во втором – к центру кривизны, и границы растущих зерен вогнуты. Движущей силой в обоих случаях служит уменьшение свободной энергии.

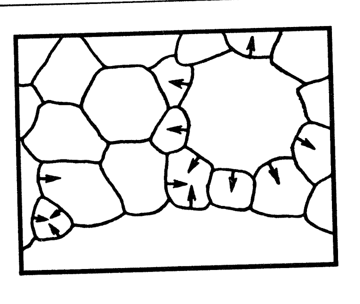


Рис. 1.44. Схема рекристаллизации (по Бурке)

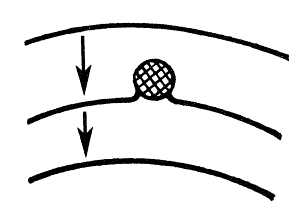


Рис. 1.45. Изменение конфигурации границы, столкнувшейся при движении с включением (по Кингери)

Скорость движения границы обратно пропорциональна радиусу зерен $dR/d\tau = 1/R$ или после интегрирования получим $R^2 - R_0^2 = k\tau$. Если значением R_0 пренебречь, то

$$R = k'\tau^{1/2}, \tag{1.103}$$

где k' – константа скорости; R – радиус выросших зерен; R_0 – радиус зерен при $\tau = 0$; показатель степени в реальных системах находится в пределах 0,3–0,5. Теоретически рост зерен будет продолжаться до тех пор, пока образец не станет монокристаллом. Практически этого не бывает.

Рост зерен ограничивается включениями второй фазы. Схема влияния второй фазы (включения, поры, добавки) на рекристаллизацию показана на рис. 1.45. Чтобы движущейся границе обойти включение, необходимо увеличить свою поверхность, а это термодинамически невыгодно. Поэтому вторая фаза останавливает движение границы. Даже 0,01 % примесей снижает скорость рекристаллизации на несколько порядков. При наличии на границе большого числа включений кривизна зерна становится недостаточной для обеспечения непрерывного роста зерен после достижения ими некоторого предельного размера. Приблизительно этот предельный размер R_{max} выражается отношением[1]

$$R_{max} \approx d/f, \tag{1.104}$$

где d – размер включения (второй фазы); f – объемная доля включений.

[1] Рост крупных зерен K за счет мелких M, очевидно, прекратится или замедлится, когда $M/K \to 1$, т. е. при $M/K = [nd^3 l(ND^3)]\ D/d = fD/d$, где N и n – число кристаллов каждого вида; D и d – их диаметры; f – объемная доля мелких зерен (второй фазы). Таким образом, получена формула (1.104).

Поры задерживают рост зерен в начале спекания, когда пор много, затем при уменьшении пористости до некоторого значения (обычно при f = 10÷15 %) начинается бурный рост зерен. Для ограничения роста зерен чаще специально вводят вторую фазу в виде твердых высокодисперсных добавок.

Другим фактором ограничения роста зерен является присутствие жидкой фазы: наличие в системе двух поверхностей раздела фаз между твердым телом и жидкостью.

Неравномерный рост зерен при вторичной рекристаллизации называют полигонизацией. При этом образуется крайне неравномерная структура, обусловливающая ухудшение механических свойств. Причиной полигонизации могут быть неравномерность исходных зерен обжигаемого материала, неравномерность распределения пор и включений второй фазы. При очень быстром росте зерен некоторые поры могут захватываться движущейся границей и в дальнейшем такие поры становятся закрытыми и залечиваются исключительно трудно. Поэтому для понижения пористости при спекании вводят добавки – ингибиторы, которые задерживают рост зерен и тем самым способствуют залечиванию пор, исключая их захват зернами. Состав добавок – ингибиторов, их объемную долю и размер частиц определяют опытным путем.

Кинетика спекания. Под кинетикой спекания обычно понимают зависимость усадки от времени в изотермических условиях. Усадку измеряют за период наибольшего интервала спекания, в который входят и припекание, и образование системы двух фаз, а в некоторых случаях – и период образования закрытых пор. В других случаях кинетику определяют отдельно в период до образования закрытых пор, и в период залечивания закрытых пор. На разных стадиях спекания действуют различные механизмы переноса вещества, но во многих случаях различные механизмы действуют и одновременно. Однако те или иные механизмы спекания в определенные периоды становятся ведущими. Предложено много уравнений кинетики изотермического спекания; приведем некоторые:

$$\Delta l/l = k\tau^n, \quad (1.105)$$

$$(V_0 - V_{сп})/(V_{сп} - F_{беспор}) = k\tau^n, \quad (1.106)$$

$$\rho_{сп}/\rho = k\tau^n, \quad (1.107)$$

$$(V_0 - V_{беспор})/(V_{сп} - V_{беспор}) = \exp(k\tau^n), \quad (1.108)$$

$$(\rho_{сп} - \rho_0)/(\rho_{беспор} - \rho_0) = k\tau^n, \quad (1.109)$$

где V – объем образца; l – линейный размер образца; ρ – плотность; τ – время; индексы 0, «сп», «беспор» означают параметры образцов соответственно до спекания, спеченных, беспористых.

Наибольшее распространение получила формула (1.104), в ней константу k называют константой скорости спекания. Показатель n, подобный постоянной v в формуле (1.94), определяет ведущий механизм спекания. При n = 0,5 спекание определяется диффузией; n = 3 соответствует граничной диффузии и т. п.

Усадку высокоогнеупорных оксидов и соединений при твердофазном спекании в период от начала спекания (т. е. с учетом усадки за период нагрева) описывают уравнением

$$\Delta l / l = m + n\sqrt{\tau}, \quad (1.110)$$

где m – коэффициент, представляющий собой значение усадки к моменту изотермической выдержки; n – коэффициент, характеризующий скорость изотермической усадки. Числовые значения m и n зависят от состава материала, его предыстории и ряда технологических параметров.

Кинетику растворения закрытых пор при спекании описывают зависимостью

$$\Delta V \sim \tau^{1/3}. \quad (1.111)$$

Зависимость усадки с участием жидкой фазы от времени изменяется от $\Delta l/l \sim \tau$ в начале спекания до $\Delta l/l \sim \tau^{1/3}$ в конце спекания.

Кажущуюся энергию активации изотермического спекания $E_{сп}$ определяют по уравнению Аррениуса

$$v = A\exp(-E_{сп}/RT), \quad (1.112)$$

где v – скорость спекания; $v = (\Delta l/l)/r$. Логарифмический вид уравнения (1.112)

$$\ln v = (-E_{сп}/RT)\, T^{-1} + \ln A \quad (1.113)$$

позволяет аналитически определить $E_{сп}$. Для этого уравнение (1.113) дифференцируют:

$$d(\ln v) = (E_{сп}/R)(dT/T^2),$$

а затем интегрируют:

$$\int_{T_1}^{T_2}(\ln v) = \frac{E_{сп}}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2}, \ \ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right) = (E_{сп}/R)(T_2 - T_1)/T_1T_2,$$

откуда

$$E_{сп} \approx 2{,}3R\frac{T_1T_2}{T_1 - T_2}\lg\frac{v_2}{v_1}, \qquad (1.114)$$

где v_1 и v_2 – скорость спекания при температурах T_1 и T_2.

Для вычисления $E_{сп}$ определяют скорость спекания как минимум при двух температурах. По полученным данным строят график в координатах lg v–1/T. В соответствии с логарифмическим видом уравнения Аррениуса получается прямая линия. Угол наклона прямой определяют из графика. Тангенс угла наклона tgα = $E_{сп}/R$, а $E_{сп}$ = Rtgα. Значения кажущейся энергии активации спекания высокотемпературных оксидов во многих случаях хорошо совпадают со значениями энергии активации самодиффузии соответствующих материалов. Например, энергия активации самодиффузии тугоплавких оксидов обычно превышает 168 кДж/моль. Кажущаяся энергия активации спекания оксида магния 180,5 кДж/моль и т. п. Это дает основание для определения коэффициента самодиффузии по данным усадки из формулы (1.90).

Технологические факторы, ускоряющие спекание

При производстве огнеупоров обычно ставится задача ускорения спекания и спекания до более низких значений пористости изделий. Известно, что порошки (массы) одинакового химического состава спекаются в различной степени в зависимости от условий спекания, состава фаз, дисперсности и других особенностей. В связи с этим вводят понятие активности материалов к спеканию. Понятие активность формально не определено. Одной из задач технологии спекания является повышение активности материалов к спеканию. Технологические факторы (параметры технологии), влияющие на спекание, можно подразделить на механические, теплотехнические и химические.

Механическое активирование. Этот вид активирования происходит при измельчении материала. При этом увеличиваются свободная энергия и кривизна частиц, уменьшается путь диффузии, что благоприятно влияет на спекание. Оптимальные значения тонины помола, устанавливаемые опытом, определяются экономическими соображениями. Время и способ тонкого помола влияют и на образование квазиаморфного слоя – слоя Бейльбли. Этот слой может быть как активным к спеканию, так и неактивным в случае наклепа. Степень аморфизации не обязательно пропорциональна дисперсности и зависит, как показывают опыты, от условий измельчения и типа мельницы. Установлено, что порошки длительного сухого помола (как кристаллические,

так и аморфные) более активны при спекании (и более реакционноспособны), чем порошки мокрого помола, при равной их дисперсности.

Различие в активности порошков сухого и мокрого помола сохраняется и при достаточно высоких температурах, хотя дефекты решетки, вызванные механической деформацией, обычно сравнительно быстро залечиваются при нагревании. Сохранение активности порошков сухого помола, возможно, объясняется свойствами аморфизированного слоя Бейльбли, мощность которого при сухом помоле больше. Активность не равнозначна удельной поверхности. Например, при одинаковой удельной поверхности технического глинозема и корунда последний при одинаковых условиях спекания спекается лучше. Активность поверхности, как и в данном случае, зависит от характера рекомбинации поверхностного слоя. На рис. 1.46 показаны различные схемы рекомбинации. К механическим параметрам технологии, ускоряющим спекание, относится уплотнение материала перед спеканием (при прессовании).

Тепловое активирование спекания. На скорость спекания и достижение спеченного состояния материала прежде всего влияют максимальная температура спекания и скорость подъема температуры. Если максимальная температура спекания определяется свойствами материала и требованиями получения заданной пористости, то скорость подъема температуры в основном ограничивается необходимостью равномерности прогрева обжигаемого материала и получения материала без дефектов (брака). Скорость нагревания и характер газовой среды (режим обжига) устанавливают опытом с учетом физико-химических процессов, происходящих в спекаемом материале. Для собственно спекания более благоприятен период подъема температуры,

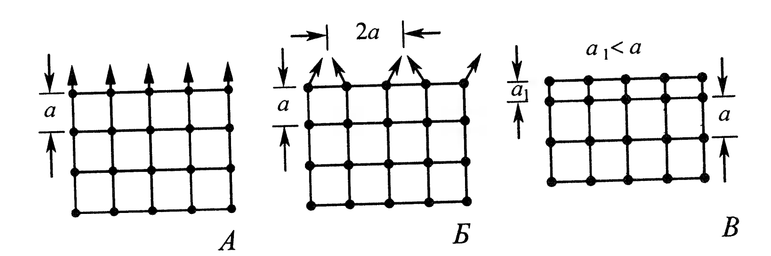


Рис. 1.46. Схема рекомбинации поверхностных сил:

А – поверхностный слой не рекомбинирован; *Б* – параметр *a* решетки поверхностного слоя при рекомбинации увеличивается, «вязкость слоя» уменьшается [см. формулы (1.84) и (1.85)]; *В* – поверхностный слой при рекомбинации уплотняется

чем изотермическая выдержка. Скорость охлаждения также влияет на свойства изделий. Например, быстрое охлаждение высокоглиноземистых образцов (85 % Al_2O_3) способствовало увеличению объемной доли стеклофазы и возрастанию пределов прочности при растягивании и изгибе, так как в этом случае происходит частичное растворение зерен Al_2O_3, что ведет к увеличению модуля упругости стеклофазы.

Химическое активирование спекания. Этот вид активирования сводится к введению добавок, как образующих, так и не образующих жидкую фазу. Добавки, образующие жидкую фазу, подбирают, исходя из двух условий: жидкая фаза должна хорошо смачивать и иметь возможно меньшую вязкость; добавку вводят в таком количестве, чтобы общее содержание жидкой фазы при температуре применения огнеупоров было бы ниже 10 %. Добавки, не образующие с основным материалом жидкой фазы, в свою очередь подразделяют на три группы.

1. Добавки, активирующие процесс спекания и одновременно ускоряющие рекристаллизацию (TiO_2 в Al_2O_3, Li_2O в MgO, CaO в ThO_2 и др.).
2. Добавки, активирующие спекание, но замедляющие процесс рекристаллизации (MgO или BeO в Al_2O_3).
3. Добавки, замедляющие процесс спекания и рост зерен (CaO, CoO или CdO в Al_2O_3).

Механизм действия добавок первой группы заключается в том, что они образуют со спекаемой основой твердые растворы, причем создаются различные типы точечных и электронных дефектов, которые ускоряют процесс диффузии самого медленного иона. Механизм действия примесей второй группы сложнее. Типичным примером этого механизма является спекание Al_2O_3 с добавкой 0,3 % MgO, который действует на последней стадии спекания, когда рост кристаллов мешает удалению пор, а MgO тормозит рост зерен корунда (действие второй фазы). Добавки по активирующему действию на спекание MgO (по Верещагину) располагаются в ряд $Be^{2+} > Zr^{4+} > Sc^{3+} > Sr^{2+}Th^{4+} > Y^{3+} > Ce^{4+} > La^{3+}(Ga^{3+})$. Добавки Ca^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+} не проявляют заметных эффектов при спекании MgO. Добавки третьей группы тормозят спекание и рекристаллизацию. Действие таких добавок не всегда находит удовлетворительное объяснение. Характерным для всех добавок является то, что они интенсивно влияют на спекание при малых концентрациях.

Эффективные спекающие добавки все еще подбирают опытным путем, и рекомендации различных исследований иногда не совпадают. В связи с этим представляет интерес прогнозирование активирующего действия добавок при твердофазном спекании. Некоторую информацию о взаимодействии добавок с основным веществом содержит диаграмма Тресвятского и Лопато (рис. 1.47). Добавки, образующие твердые растворы, ускоряют спекание, а добавки, образующие химические соединения, тормозят. Дополнительным критерием вероятности образования твердых растворов замещения служит правило А.Е. Ферсмана, согласно которому замещение катионов идет по диагональным рядам Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Эффект действия добавок зависит от концентрации. Оптимальная концентрация добавок должна находиться в пределах растворимости и не превышать концентрации, приводящей к образованию побочных кристаллических фаз. Количество добавки влияет на рекристаллизацию. Установлено, что добавки, характеризующиеся значительной растворимостью, усиливают рекристаллизацию оксидов при спекании; добавки, которые растворяются в количестве <1 %, либо слабо влияют на рекристаллизацию, либо препятствуют ее прохождению. Механизм действия микродобавок заключается в одновременном протекании непосредственного взаимодействия добавок основным веществом на поверхности контакта и диффузии катионной добавки внутрь зерен и микрокристаллов. Последний процесс ослабляет связи между микрокристаллами и блоками мозаики, что создает благоприятные условия для зернограничного проскальзывания под действием капиллярных сил. Наконец, добавки могут играть роль своеобразной смазки, облегчающей скольжение макрочастиц.

Новой функцией активных добавок (кроме интенсификации спекания) является участие их в процессе модифицирования структуры. При введении добавок, у которых радиус катиона отличается от радиуса основного вещества более чем на 50 %, наблюдается эффект химического диспергирования, например, при введении в $MgSiO_3$ добавок Be^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{3+} или при введении в Mg_2SiO_4 добавок Ce^{4+}, Th^{4+}, Zr^{4+} получаются микрокристаллы размерами менее 2 мкм.

Практически с помощью активирующих добавок удается существенно сни-

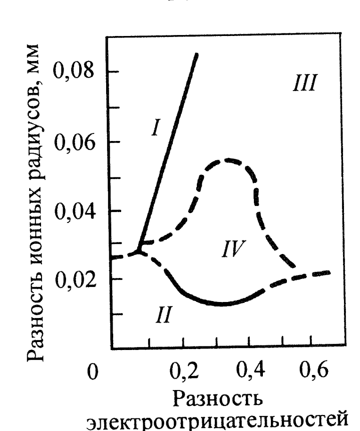


Рис. 1.47. Диаграмма Тресвятского и Лопато. Области:

I – механических смесей; *II* – твердых растворов; *III* – химических соединений; *IV* – промежуточная

зить температуру спекания. В случае спекания веществ с ковалентной связью получение плотных материалов без добавок даже при реакционном спекании вообще невозможно.

Спекание ультрадисперсных порошков. Под ультрадисперсными порошками (УДП) понимают микрогетерогенные системы, состоящие из совокупности кристаллов (зерен) размерами 1–10^2 нм. Область наночастиц по классификации, принятой в коллоидной химии, относится к ультрадисперсным системам и по уровню дисперсности находится между молекулярно-дисперсными (от 0 до 0,0001 мкм) и микрогетерогенными системами (от 0,1 до 10 мкм).

Свойства УДП обусловлены как размерами, так и взаимодействием между собой, так как доля поверхностных атомов в таких системах составляет десятки процентов и растет по мере увеличения дисперсности. С уменьшением размера зерен происходят количественные изменения в соотношении вклада атомов, находящихся в его объеме и на поверхности, в термодинамические параметры. По мере уменьшения размера частиц резко снижается плотность упаковки частиц вследствие того, что силы сцепления, возникающие при их сближении, резко возрастают по сравнению с их массой. Плотность полуфабриката, полученного различными методами, также в значительной степени определяется этими факторами. Поэтому получение высокоплотного материала из нанопорошков сопровождается большой (50–60 об. %) усадкой при спекании.

Температура, при которой компоненты твердого тела приобретают подвижность, достаточную для массопереноса за какой-то отрезок времени, получила название температуры Таммана T_T, с которой связывается начало проявления процесса объемной диффузии. Для оксидов $T_T > (0{,}7–0{,}8)T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления.

В УДП массоперенос отмечается при температурах ниже таммановской за счет миграции по поверхности адсорбированных ионов, атомов, кристаллообразующих комплексов, получивших обобщенное название адатомов. Механизм поверхностной диффузии включает по крайней мере два элементарных акта: переход атома с поверхности в состояние адсорбции на ней (образование адатома) и миграцию атома по поверхности. Первый акт лимитируется энергией активации примерно на порядок больше, чем энергия активации второго.

Ультрадисперсные порошки обладают большой активностью, однако при изготовлении полуфабриката (сырца) частицы образуют многочисленные агломераты, что в некоторых условиях может отрицательно влиять на уплотнение при прессовании и спекании. УДП образуют своеобразную структуру, в которой первичные структуры со

средним размером примерно 3 нм объединены в агломераты первого порядка со средним размером около 16 нм, а из них в свою очередь формируются более крупные скопления – агломераты второго порядка со средним размером примерно 4,4 мкм. От геометрии упаковки частиц порошков зависят кинетика спекания, уровень достигаемой плотности, формирование крупных пор, образование внутренних трещин и рост зерен. Среднее число частиц в агломератах определяют по формуле

$$n = K_{уп}\,(D/d)^3, \qquad (1.115)$$

где $K_{уп}$ – коэффициент упаковки (в реальных условиях $K_{уп}$ = 0,4÷0,7); d – диаметр агломерата меньшего порядка или частиц, из которых сложен агломерат диаметром D. При $K_{уп}$ = 0,6 число первичных частиц в агломерате первого порядка примерно 75, а агломерат второго порядка содержит $1{,}3 \cdot 10^7$ агломератов первого порядка.

Для оценки плотности агломератов применяют зависимость $\rho = \rho_п/(1 + \rho_п V)$, где V – удельный объем пор, см^3/г. При расчете плотности агломератов первого порядка за величину $\rho_п$ принимают значение пикнометрической плотности порошка, а для второго порядка – значение плотности агломерата первого порядка, полученное из предыдущего расчета.

При спекании ультрадисперсных порошков с неоднородной пористостью наблюдается образование внутренних трещин и крупных трудноспекаемых пор. В целом изделия из УДП с узким распределением объема пор по размерам уплотняются при спекании быстрее, но в начальной стадии изделия с широким распределением пор спекаются быстрее. Это объясняется тем, что на начальном этапе спекания в материале с широким распределением частиц больше мелких легкоспекающихся пор.

В общем, закономерность влияния ширины распределения объема пор по размерам на процесс спекания изделий из УДП, имеющих одинаковую пористость и гранулометрический состав, сводится к следующему:

1) уплотнение при спекании изделий с узким распределением пор начинается позже, протекает более интенсивно и заканчивается ранее, чем при спекании компакта с первоначально широким распределением, т. е. временной интервал спекания материала, обладающего распределением с низким коэффициентом вариации, узок, а скорость уплотнения в этом интервале высока;

2) в процессе спекания изделия с узким распределением пор по размерам плотность пор монотонно уменьшается; для изделий с широким распределением возможен рост крупных пор.

Из этого следуют практические рекомендации:

- формовки с узким распределением пор по размерам также обладают узким интервалом спекания, в котором уплотнение протекает быстро и с высокими скоростями усадки, поэтому их нерационально использовать при спекании крупных изделий, так как в этом случае неизбежны значительные градиенты температур по объему формовки;
- формовки с широким распределением объема пор по размерам обладают более растянутой во времени кинетической кривой уплотнения, поэтому их использование для спекания крупных изделий более оправдано.

Наличие в структуре сформованного сырца из УДП пор двух классов – внутри- и межагломератных – по-разному влияет на спекание в разных температурных интервалах и с разной кинетикой. В современных бетонах (ультранизкоцементных и бесцементных) высокоглиноземистый цемент частично или полностью заменен на УДП (типичный размер частиц <10 мкм), такие как коллоидный SiO_2, активированные глиноземы или алюмозоли. Кроме того, в состав масс входят химические вяжущие и отвердители (фосфаты и силикаты натрия), а также дефлокулянты и диспергаторы. УДП распределен между огнеупорными зернами и образует гидравлическую связку. Распределение указанных компонентов подбирают таким образом, чтобы оптимизировать плотность упаковки.

Практически с помощью активирующих добавок удается существенно снизить температуру спекания. В случае спекания веществ с ковалентной связью получение плотных материалов без добавок даже при реакционном спекании вообще невозможно.

Распределение конденсированных фаз

Распределение конденсированных фаз – заключительный этап спекания, идущий в направлении убыли свободной энергии. Сначала свободная энергия системы убывает за счет уменьшения пористости (залечивания пор), потом при сохранении общего объема пор – за счет уменьшения поверхности (коалесценции), затем – за счет уменьшения протяженности границ зерен (рекристаллизации) и, наконец, за счет уменьшения межфазной энергии (термодинамически устойчивого распределения фаз).

Свойства обожженных изделий (материалов) в значительной степени зависят от распределения конденсированных фаз в их объеме. Процесс распределения фаз начинается при спекании и продолжается при службе огнеупоров при высоких температурах. Для примера рассмотрим распределение твердых и жидкой фаз. Относительное распределение твердых фаз и жидкой (стеклообразной) фазы подчиняется при равновесии принципу минимизации свободной (межфазной) энергии. Рассмотрим два крайних случая: 1 – твердые частицы образуют между собой непосредственный контакт, а жидкая фаза при этом располагается в порах между частицами – этот случай называется **прямой связью** кристаллов; 2 – жидкая фаза покрывает поверхность твердых частиц, образуя пленки между ними. Для получения изделий с прямой связью кристаллов необходимо соблюдение неравенства

$$\gamma_{11} < 2\gamma_{12}, \qquad (1.116)$$

где γ_{11} – межфазная энергия на контакте твердых фаз; γ_{12} – межфазная энергия на контакте жидкой и твердой фаз. Несоблюдение неравенства (1.116) соответствует распределению жидкой фазы вокруг твердых частиц.

Межфазную энергию γ_{12} определяют по правилу Юнга: $\gamma_{12} = \gamma_1 - \gamma_2\cos\theta$, где γ_1 и γ_2 – поверхностная энергия соответственно твердой и жидкой фаз; θ – краевой угол смачивания. Для металлов и оксидов на границе со своими расплавами $\gamma_{12} = \gamma_2\Delta H_{пл}/\Delta H_{исп}$, где $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{исп}$ – теплота плавления и испарения соответственно. Для тугоплавких оксидов, кроме SiO_2, отношение теплоты колеблется в узких пределах: $\Delta H_{пл}/\Delta H_{и} = 0{,}15 \div 0{,}16$ и $\gamma_{12} = (0{,}10–0{,}16)\gamma_2$. Величины θ и γ_2 определяют экспериментально, кроме того, γ_2 можно рассчитать по правилу аддитивности парциальных значений $\bar{\gamma}_i$ и молярных долей N по уравнению $\gamma_2 = \sum N\bar{\gamma}_i$. Значение γ_1 с точностью примерно 7 % определяют по формулам

$$\gamma_1 \approx \gamma_2\ (1 + \Delta H_{пл}/\Delta H_{исп}), \qquad (1.117)$$

$$\gamma_1 = \gamma_2(\rho_{тв}\rho_{ж})^{2/3}\ (\Delta H_{суб}/\Delta H_{исп}), \qquad (1.118)$$

где $\rho_{тв}$ и $\rho_{ж}$ – плотности твердой и жидкой фазы; $\Delta H_{суб}$ – теплота сублимации.

Значение γ_{11} принимают по правилу Кобла

$$\gamma_{11} = (0{,}3–0{,}5)\gamma_1 \qquad (1.119)$$

или, измеряя под микроскопом угол между твердыми фазами (рис. 1.48) и беря среднее его значение, рассчитывают по формуле

$$\gamma_{11} = 2\gamma_1\cos(\psi/2), \qquad (1.120)$$

где ψ – двугранный угол между фазами. По литературным данным, $\psi_{CaO–CaO} = 10°$, $\psi_{MgO–MgO} = 15°$, $\psi_{CaO–MgO} = 35°$. Значения поверхностных

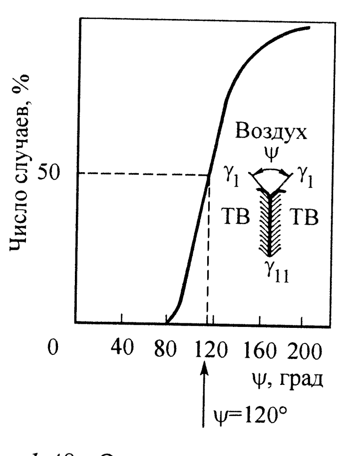


Рис. 1.48. Определение двугранного угла ψ в периклазовых изделиях по распределению следов углов

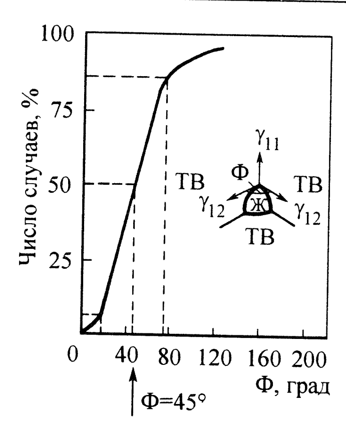


Рис. 1.49. Схема действия межфазных энергий на контакте твердая фаза – твердая фаза – жидкая фаза и график для определения диэдрального угла Ф по распределению следов углов у периклазовых огнеупоров

энергий необходимо приводить к температурам службы с помощью температурных коэффициентов поверхностной энергии, которые имеют следующие значения: при содержании $SiO_2 < 50$ % $d\gamma/dt$ составляет от –0,2 до –0,3 мН/(м·К), при содержании $SiO_2 > 50$ % – от –0,03 до –0,08 мН/(м·К).

Для получения прямых связей необходимо снижать поверхностное натяжение жидкой фазы. Это достигают введением в шихту добавок (0,5–5,0 %) высокотемпературных ПАВ: V_2O_5, Cr_2O_3, MoO_3 и др. Прямую связь в огнеупорных изделиях оценивают по диэдральному углу Ф (рис. 1.49). Сам угол определяют, измеряя следы углов на аншлифах под микроскопом. По результатам измерений строят график распределения углов (см. рис. 1.49). Полагая, что распределение углов подчинено нормальному распределению Гаусса, по графику находят значение среднего диэдрального угла. При Ф = 120° образуется прямая связь кристаллов, жидкость изолируется в порах; при Ф = 120÷60° жидкость частично проникает в границы между кристаллами; при Ф < 60° все кристаллы покрываются пленкой жидкой фазы. Интенсивный процесс растворения твердых фаз в жидкой обусловливает низкое значение диэдрального и краевого углов и высокую степень припекания частиц с участием жидкой фазы.

Аналогично приведенному распределению твердых и жидкой фазы происходит и распределение твердых фаз без участия жидкой фазы. Например, в системе $MgO - Y_2O_3$ оксид иттрия покрывает пленкой (сеткой) группу кристалликов оксида магния, оказывая экранизирующее действие на свойства оксида магния.

1.6.4. Технология обжига

Обжиг – завершающая стадия производства обожженных огнеупорных изделий. При обжиге происходят глубокие физико-химические превращения в огнеупорном материале, сопровождающиеся изменением размеров и пористости (рис. 1.50).

На первом температурном участке *А* существенных изменений не происходит, если не считать некоторого термического расширения. На участке *Б* начинается спекание, усиливающееся с повышением температуры; при этом происходят усадка и соответствующие ей увеличение кажущейся плотности и снижение общей пористости. На определенном этапе появляются закрытые поры за счет открытой пористости. Участок *В* соответствует максимальным значениям усадки и кажущейся плотности при наименьшей открытой пористости. Участок *Г* соответствует вспучиванию материала, пережогу, т. е. увеличению объема за счет роста закрытых пор. На этом участке наблюдается также деформация изделий. При нормальном обжиге материал до вспучивания, пережога не доводят.

Такие параметры обжига, как изменение температуры в печи в различные периоды обжига и конечная температура, продолжительность обжига, состав газовой среды и т. п., называют режимом обжига. Режим обжига зависит от типа печи, размеров и свойств обжигаемого материала. Рассмотрим некоторые факторы, влияющие на режим обжига. В первый период происходит

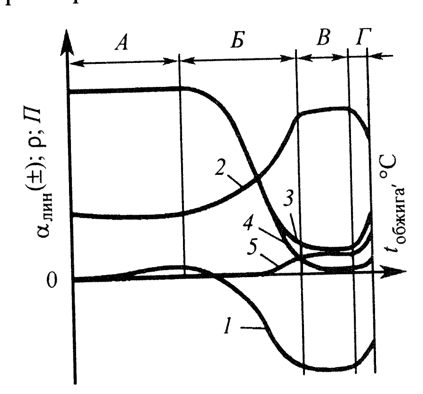


Рис. 1.50. Изменения линейных размеров $\alpha_{лин}$ (*1*), кажущейся плотности (*2*), истинной (*3*), открытой (*4*) и закрытой пористости (*5*) огнеупорных материалов в процессе обжига:

А – участок до начала спекания; *Б* – участок процесса спекания; *В* – интервал спекшегося состояния; *Г* – область пережога

удаление свободной влаги, а затем и химически связанной воды. Этот процесс протекает спокойно. В период подогрева значительные напряжения возникают вследствие термического расширения. Температура поверхности изделий при нагреве всегда выше, чем в их центральной части. Поэтому поверхностный слой испытывает напряжения сжатия, а центральная часть – растяжения. Допустимые перепады температур находят опытом, а допустимую скорость нагрева $v_{доп}$, °С/ч, в этот период можно рассчитать по формуле

$$v_{доп} = \Delta t_{доп} a/(A\delta^2), \quad (1.121)$$

где $\Delta t_{доп}$ – допустимый перепад температуры между поверхностным слоем и центральной частью изделия; a – температуропроводность; δ – приведенная толщина изделия, равная отношению объема изделия к его активной поверхности (зависит от «карты садки»); A – коэффициент формы (для куба A равен 0,2, для шара 0,167; максимальное значение 0,5).

На практике считают, что время, необходимое для выравнивания температуры в теле изделия, пропорционально, а скорость подъема температуры – обратно пропорциональна квадрату его толщины.

В период собственно обжига для большинства материалов усадка больше, чем их рост, и механические напряжения определяются усадкой. Эти напряжения обычно велики и неравномерны по телу изделия, поэтому подъем температуры в этом интервале должен быть минимальным несмотря на то, что многие материалы при высоких температурах обладают уже некоторой пластичностью. С целью снижения напряжений, вызываемых торможением усадки в объеме садки, применяют подсыпку между отдельными изделиями. Выдержка при обжиге необходима главным образом с целью выравнивания температур в объеме садки, но она влияет также на полноту химических реакций, происходящих при обжиге.

При охлаждении наиболее опасны температуры, соответствующие переходу материала из пиропластичного состояния в хрупкое, а также в области модификационных переходов. У алюмосиликатных и периклазовых изделий длительность охлаждения меньше, чем длительность обжига, у динасовых – наоборот.

Фактическая продолжительность обжига значительно больше времени, необходимого для получения нормально спеченных изделий без дефектов. Это объясняется затратами времени на выравнивание температур в большом объеме садки. Современные направления совершенствования обжига заключаются в разработке таких типов печей, в которых не требовалось бы много времени для выравнивания температуры. Печи с однорядной или низкой садкой конвейерного типа по принципу пресс–печь представляются перспективными.

При обжиге происходят не только спекание, но и химические реакции, для протекания которых необходимы соответствующие температуры и время. Если для спекания главное значение имеет конечная температура обжига, а не выдержка, то для химических реакций требуются и соответствующая температура, и выдержка. Например, при обжиге глины во вращающейся печи при конечной температуре обжига 1350–1400 °С происходит образование муллита, реакция идет с увеличением объема, но так как время пребывания материала недостаточно, то реакция не заканчивается, и затем эта реакция снова проходит уже при обжиге изделий, вызывая нежелательное увеличение объема. Необходимые время и температуру химических реакций при обжиге устанавливают опытным путем. Значения фактической длительности обжига в туннельных печах приведены в табл. 1.15.

***Таблица 1.15.* Примерные значения длительности обжига в туннельных печах и плотности садки по массе обожженных изделий (считая на 1 м^3 объема канала печи)**

Огнеупорные изделия	Длительность обжига, ч	Плотность садки, т/м^3	Высота от пода до свода печи, м	Вместимость типовой вагонетки, т
Шамотные, простые фасонные	30–45	0,65–0,75	2,1	13
Шамотные сталеразливочные	40–50	0,50–0,55	2,1	10
Динасовые	140–150	0,70–0,80	1,9	13
Периклазовые, хромопериклазовые	70–80	0,75–0,85	1,1	8

На физико-химические процессы при обжиге, в том числе на прочность огнеупоров, влияет характер газовой среды. Хотя точный механизм влияния газовой среды на огнеупоры не установлен, ясно, что парциальное давление кислорода в значительной степени сказывается на прочности при нагреве и на объемной стабильности. В настоящее время огнеупоры, как правило, обжигаются в окислительной среде. Даже огнеупоры, содержащие компоненты переменной валентности (например, периклазовые и периклазошпинелидные), обжигают в умеренно окислительной среде.

Для обжига огнеупорных изделий применяют периодические печи (горны), непрерывно действующие туннельные печи и др. Обжиг в специальных газовых средах (CO, F, Cl и т. п.) в промышленных условиях не реализуется. Обжиг огнеупоров осуществляется при температурах 1300–1850 °C. Достижение таких температур (обычно более высоких, чем температура плавления металлов) является сложной технической задачей.

Периодические печи. Эти печи неэкономичны в тепловом отношении. Необходимость ручной загрузки и выгрузки обжигаемых изделий требует большой затраты рабочей силы на обслуживание. Наряду с этими недостатками периодические печи имеют и некоторые преимущества: они наиболее просты по конструкции и в них можно сравнительно легко осуществлять самые различные режимы обжига. Поэтому применение их целесообразно в тех случаях, когда приходится обжигать разнообразный ассортимент изделий при ограниченном количестве. Недостатки, связанные с загрузкой и выгрузкой, устраняются в конструкциях периодических печей с выдвижным подом.

Туннельные печи. Туннельные печи в наибольшей степени отвечают требованиям повышения производительности, облегчения условий труда и допускают полную автоматизацию управления процессом. Разработанные конструкции туннельных печей позволяют обжигать огнеупорные изделия различных видов при температурах до 1750 °C и выше. В табл. 1.16 приведены размеры и производительность некоторых туннельных печей.

Изделия для обжига в периодических печах загружают на под печи, в туннельных – на под печных вагонеток. Расположение изделий в печи называют садкой (карта садки). На карту садки влияют температура обжига изделий, их прочность и объемные изменения в процессе обжига. Например, периклазовые и хромпериклазовые изделия, обжигаемые при 1600–1700 °C, вследствие низкой температуры начала деформации под нагрузкой обжигают сложенными в небольшие, высотой около 1 м столбики; большемерный мартеновский динас обжигают в положении на торец и т. д.

Рациональная садка должна быть механически устойчивой, равномерно омываться газами и в то же время не оказывать чрезмерно большого сопротивления движению их в печи. Основные показатели садки: плотность, т/м^3 (коэффициент использования объема печи); площадь живого сечения, м^2; отношение площадей живого сечения к общему поперечному сечению, %; активная поверхность нагрева, м^2/м^3. От величины активной поверхности нагрева зависит скорость нагрева изделий, а от соотношения площадей живого сечения низа и верха садки – равномерность ее нагрева по высоте.

***Таблица 1.16.* Параметры наиболее распространенных туннельных печей (топливо–природный газ)**

Изделия	Температура обжига, °C	Габариты, м	Производительность, тыс. т/год	Расход условного топлива, т/т продукции
Периклазовые	1750	3,1×1,1×156	50–70	0,14–0,18
Шамотные	1450–1500	3,0×2,1×120	120*¹	0,07–0,085
	1450–1500	2,24×1,8×100	70	0,085
	1450–1500	3×1,9×63	60–70	0,07–0,09
		3×2,1×66		
Высокоглиноземистые	1750	3,2×1,1×156	60–82	0,13
Каолиновые и высокоглиноземистые	1600	3,2×1,6×135	25	0,22
Легковесные шамотные	1400–1500	3,2×1,6×135	22	0,8–0,1
Карбидкремниевые	1450–1500	2,4×1,8×100	20	0,34
Динасовые	1400–1500	3×2,05×180	50–60	0,14
	1400–1500	3,0×3,1×243	30–40	
Корундовые, муллитокорундовые	1740–1780	0,95×0,7×27	0,7–0,9	1,06
Муллитокорундовые, алюмосиликатные на фосфатной связке	1400–1500	15,76*²×1,56×0,6	1,5–1,7	0,9

*¹ Нормальный ассортимент.
*² Указан диаметр.

Раньше садку осуществляли исключительно ручным способом. В настоящее время на передовых заводах изделия снимают с пресса и погружают на печные вагонетки-автоматы.

Для обжига разных кусковых и сыпучих материалов применяют шахтные и вращающиеся печи; во вращающихся печах, кроме того, обжигают и жидкотекучие суспензии – шлам. В этих печах обжигают также глину на шамот, магнезит и доломит на металлургический порошок и т. п.

1.7. Электроплавка огнеупоров

В технологии огнеупоров особое место занимают плавленые материалы. В промышленности плавленые огнеупорные материалы применяют в форме изделий, получаемых литьем из расплава, и в виде зернистого продукта, приготовленного дроблением и помолом рас-

плавленных материалов. Отличительной особенностью плавлено-литых огнеупоров являются их высокие плотность, закрытая пористость (4–6 %) и коррозионная стойкость. Зернистый плавленый материал служит исходным сырьем для изготовления огнеупоров. Несмотря на большие затраты энергии на плавку, применение плавленых материалов оказывается в ряде случаев экономически выгодным.

Условием получения качественных электроплавленых огнеупоров является высокая однородность исходной шихты с минимальным отклонением по химическому составу. Выбор состава шихты предопределяется условиями службы огнеупоров и технологическим процессом его производства.

1.7.1. Физико-химические основы процесса плавки и литья

Влияние вязкости расплава. Вязкость образующегося расплава существенно влияет на технологию плавки. Расплавы с низкой вязкостью (0,3–0,7 Па·с) допускают отливку их в формы (плавка на выпуск). Расплавы с высоким содержанием SiO_2 и расплавы некоторых оксидов (MgO, CaO, ZrO_2 и др.) весьма вязки и не позволяют разливать их в формы. Такие расплавы охлаждают непосредственно в печи (плавка на блок). Попытка повысить температуру выше линии ликвидуса для снижения вязкости расплава не достигает цели, так как вызывает сначала повышение упругости паров компонентов расплава и испарение, а затем и кипение расплава. Даже при $T_{кип}$ вязкость остается высокой.

В ряде случаев изделия из высоковязких расплавов (например, кварцевого стекла) получают методом формования расплава в металлической пресс-форме. Значения вязкости расплавов некоторых оксидов при температуре плавления $T_{пл}$ приведены ниже:

Оксид	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3
Температура плавления, °С	2050	1728	450
Вязкость, Па·с	0,06	$10^{6,7}$	10^4

Зависимость вязкости η от температуры описывает уравнение Аррениуса–Френкеля–Эйринга (АЭФ):

$$\eta = A\exp(E_\eta/RT), \qquad (1.222)$$

где E_η – энергия активации вязкого течения, которая включает энергию барьера, необходимую для перескока частиц из одного положения в другое, и энергию разрушения структурных единиц полимерной природы. В системе Al_2O_3–SiO_2 вязкость расплава при 2100 °С возрастает

от 0,046 для исходного глинозема до 0,096 Па·с при содержании 30 % SiO_2 в расплаве. Вязкость алюмосиликатных расплавов значительно снижается под влиянием примесей Na_2O, K_2O, MgO, CaO, FeO, Fe_2O_3 и других, действие которых связано с дроблением сложных комплексных анионов ≡ Si–O–Si ≡ и заменой дисилоксановой связи на связи ≡ Si–O–*Me*.

Восстановительные реакции. Эти реакции имеют существенное значение в процессе плавки. Восстановителем является в основном углерод угольных электродов и СО или специально вводимые в состав шихты углеродосодержащие материалы.

В процессе плавки идет частичное восстановление оксидов (SiO_2, MgO, Al_2O_3 и др.) с образованием летучих соединений, например SiO, свободных металлов (Mg, Al), и образованием карбидов (Al_4C_3, SiC). Эти процессы приводят к повышенному расходу электроэнергии на плавку, науглероживанию огнеупоров и ухудшению их эксплуатационных свойств.

В силикатных расплавах, содержащих оксиды железа, образуется ферросилиций:

$$2SiO_2 + Fe_2O_3 + 7C \rightarrow 2FeSi + 7CO.$$

Плотность жидкого ферросилиция и других ферросплавов значительно больше плотности некоторых расплавленных огнеупоров и в процессе плавки они оседают на дно печи.

Режим плавки – окислительный или восстановительный – устанавливают технологическими параметрами: падением напряжения на дуге, плавкой с открытой дугой или погружением электродов в расплав. Наибольшего окислительного эффекта достигают при плавке с открытой дугой полыми электродами, которые обеспечивают устойчивое горение дуги и удаление углеродосодержащих газов из печного пространства по внутренней полости электрода, а также введением специальных добавок-окислителей (пероксидов, оксихлоридов, гидратов) и обработкой поверхности расплава в печи газовоздушной смесью (кислородом или сухим воздухом).

Образование кристаллических зародышей и центров кристаллизации. В производстве плавлено-литых огнеупоров наиболее важным и сложным является управление процессом кристаллизации отливки. Плавленые огнеупоры должны быть полностью закристаллизованы с минимальным содержанием стекловидной фазы (5–15 %).

Процесс образования зародышей рассматривают как гомогенный или как гетерогенный процесс с участием «затравки». Кристаллизация огнеупорных расплавов происходит в гетерогенном режиме. Роль

затравки выполняют механические частицы непроплавленной шихты или структурные группы в расплаве, которые обусловливают микроликвацию.

Рост кристаллов из расплава. Термодинамически движущей силой роста кристаллов является убыль свободной энергии при переходе тела из жидкого состояния в твердое. Процесс роста кристаллов идет в диффузионном режиме. Кроме диффузионного механизма роста возможен рост кристалла и другими путями – например, адсорбцией.

Скорость роста зависит от ряда факторов (отвода теплоты, вязкости расплава и др.). Зависимость скорости роста v кристаллов от отвода теплоты выражается формулой

$$v = A\lambda_{тв}\Delta T/(\Delta H_{кр}\delta), \quad (1.223)$$

где A – константа; $\lambda_{тв}$ – теплопроводность твердой фазы; ΔT – градиент температур в кристаллизующейся отливке; $\Delta H_{кр}$ – теплота кристаллизации на единицу объема; δ – толщина насыщенного слоя на границе с кристаллом.

Одним из условий снижения пористости и раковистости является медленная кристаллизация, но при этом получается крупнокристаллическая отливка и образуется зональность. С повышением степени переохлаждения ΔT скорость роста кристаллов должна была бы непрерывно увеличиваться, но понижение температуры вызывает повышение вязкости, а так как вязкость η обратно пропорциональна температуре, то линейная скорость кристаллизации также обратно пропорциональна вязкости расплава. Для силикатных расплавов эта зависимость имеет вид

$$v = K/\eta + K_0 \mathrm{tg}\eta, \quad (1.224)$$

где K и K_0 – константы.

Поэтому в расплавах эвтектического состава, отличающихся повышенной вязкостью при $T_{пл}$, кристаллы растут медленно. Расплав муллитового состава кристаллизуется медленнее, чем расплав корундового состава, который менее вязок при температуре плавления.

Размеры, форма кристаллов и полнота кристаллизации расплава. Перед выпуском расплав перегревают на 100 °С выше точки плавления, что необходимо для полного заполнения формы и получения правильной геометрии отливки. Задача рационального ведения процесса кристаллизации сводится к совмещению максимумов скорости образования центров кристаллизации $v_ц$ и скорости роста кристаллов $v_к$.

Обработка расплавленного Al_2O_3 сжатым воздухом создает условия для образования большого числа центров кристаллизации на границе

газ – расплав. Это приводит к получению мелкокристаллического продукта с размером кристаллов корунда 100–500 мкм. Такой расплав содержит в 2–4 раза меньше углерода. Кроме того, обработка сжатым воздухом приводит к окислению Al_2OC, Al_4O_4C, Al_4C_2 и Al, образование которых возможно при получении расплава глинозема.

Для большинства расплавов оксидов максимумы $v_к$ лежат при более высоких температурах, нежели максимумы $v_ц$. Известно также, что температурная кривая охлаждения любого тела вначале падает круто, а затем в конце охлаждения – более полого. Далее внешние слои остывают значительно быстрее внутренних. Все это определяет различия в размерах кристаллов, образующихся во внешних слоях и в центральной части отливки. Во внешних слоях отливка получается мелкокристаллической, в центральной части, в которой скорость охлаждения меньше, кристаллы крупные.

Многокомпонентные расплавы при охлаждении кристаллизуются как последовательно, когда выпадает вначале (по правилу Коновалова) более тугоплавкая фаза, так и одновременно, когда из расплава выделяются все возможные фазы. При кристаллизации расплава системы $Al_2O_3 – ZrO_2$ (25 % ZrO_2) зона совместного роста кристаллов α-Al_2O_3 и бадделеита смещается в сторону более тугоплавкого оксида, являющегося ведомой фазой эвтектики в данной системе. Особенностью процесса кристаллизации расплавов, полученных при непрерывной индукционной плавке в холодном тигле, является химическая сегрегация в поперечном сечении слитка. В поперечном сечении слитка образуется зональность с различным химическим составом. Периферийная зона слитка сложена крупными столбчатыми кристаллами, вытянутыми в направлении отвода тепла, а центральная зона состоит из мелких равноосных кристаллов.

Расплав, вылитый в форму, начинает кристаллизоваться от стенок формы и с открытой поверхности. В процессе затвердевания внутри отливки образуется усадочная раковина, давление внутри которой становится отрицательным, так как объем вещества при кристаллизации уменьшается. Например, при кристаллизации муллита объем уменьшается на 10–13 %, корунда примерно на 23,5 %, бакора примерно на 15 %. Объем усадочной раковины $V_у$, образующейся при кристаллизации расплава, определяют по формуле

$$V_у = V_о(1 - \rho_ж/\rho_т), \quad (1.225)$$

где $V_о$ – объем отливки; $\rho_ж$ – плотность жидкого расплава; $\rho_т$ – плотность материала в твердом состоянии.

6 — 2047

1.7.2. Технология плавки

Принципиальные технологические схемы

В огнеупорной промышленности применяют в основном две принципиальные схемы производства электроплавленых огнеупоров, представленные на рис. 1.51 и различающиеся по способу выделения целевого продукта.

Указанные на рис. 1.51 технологические операции являются основными, но не единственными в общей технологической схеме получения плавленых огнеупорных материалов, которая включает также стадии утилизации отходов, очистки отходящих газов и т. п.

В основу классификации электрических печей положен наиболее общий и определяющий признак – способ превращения электрической энергии в тепловую. По этому признаку все электрические печи можно разделить на четыре группы: печи сопротивления, дуговые печи, индукционные печи и электронно-лучевые установки. Для плав-

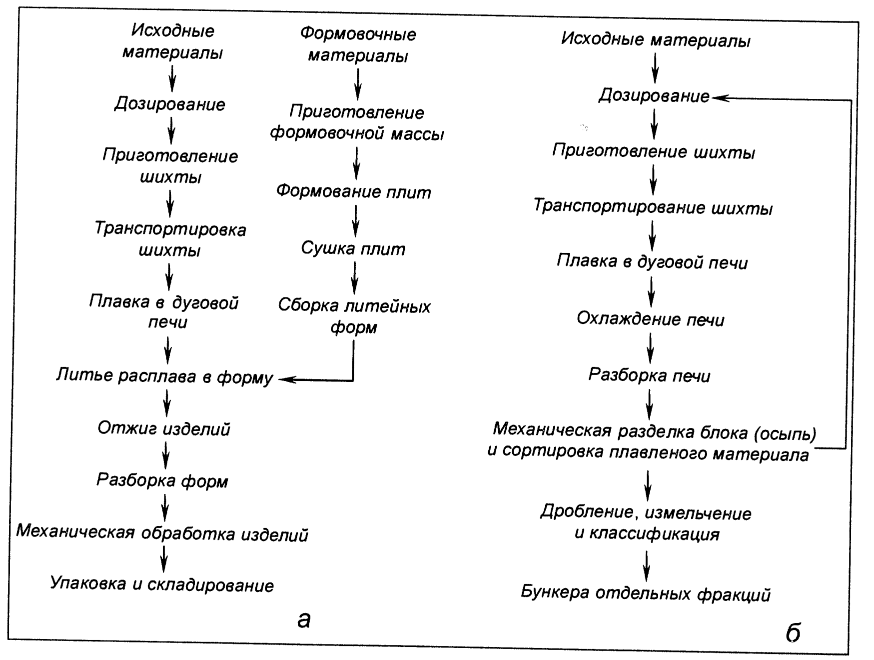


Рис. 1.51. Схема производства плавленых огнеупоров на выпуск *(а)* и на блок *(б)*

ки огнеупорных материалов применяют в основном дуговые электрические печи. Высокая концентрация тепла в дуге позволяет с большой скоростью плавить огнеупорные материалы. Если дуга горит между электродом и расплавом, то такие печи называют печами прямого нагрева. В печах косвенного нагрева дуга горит между электродами на некотором расстоянии от поверхности расплава. Изменять количество тепла в дуге можно путем регулирования силы тока или напряжения. Для стабилизации электрического режима плавки применяют автоматические регуляторы типа АРДИТ, которые позволяет изменять подводимую мощность путем перемещения электродов в зависимости от соотношения тока и напряжения. Главным возмущающим воздействием в ванне печи при плавке огнеупорных материалов является периодическое сокращение дугового промежутка в результате самопроизвольных обвалов шихты. Техническая характеристика промышленных электродуговых печей приведена в табл. 1.17.

Электрическая энергия в рабочее пространство печи подводится графитовыми электродами, которые должны обладать хорошей электрической проводимостью, высокой механической прочностью, повы-

Таблица 1.17. **Техническая характеристика дуговых печей**

Показатели	Тип печи					
	ОКБ-2130	ОКБ-2126А	ОКБ-2126	ДС-0,5	РКЗ-6	ОКБ-955Н
Установленная мощность, кВ·А	2800	2000	1800	1800	8000	1200
Пределы вторичного напряжения, В	114–257	116–243	123–244	122–242	120–318	70–117
Максимальный ток на электродах, А	6300	4800	4300	4300	11000	10000
Диаметр, мм:						
распада электродов	1200	850	800	600	1100–1300	700
электродов	300	250	250	150	300	400
кожуха печи	3700	2400	2200	1500	5000	–
Расход воды на охлаждение, м³/ч	38	15	28–32	18–20	120	25
Масса расплава по выпуску, т	3,0–3,5	0,5–0,6	0,3–0,5	0,3–0,5	5	–

шенной температурой окисления на воздухе, малой стоимостью. В промышленных печах применяют графитовые электроды марок ЭГ0, ЭГ0А, ЭГ1, ЭГ1А и др. Расход электродов зависит от типа выплавляемых материалов и составляет на 1 т бакоровых огнеупоров 25–50 кг, периклазовых и периклазохромитовых 45–90 кг.

Дуговая плавка не обеспечивает получение чистых плавленых материалов, так как материал загрязняется электродами до 0,8 %. Чистые материалы из Al_2O_3 и других оксидов плавят в холодных тиглях с индукционным нагревом. При индукционном нагреве максимальное загрязнение не превышает 10^{-3} %.

Производство плавлено-литых огнеупоров

Применяемые плавлено-литые огнеупорные материалы подразделяют на следующие типы: бадделеитокорундовые, глиноземистые (корундовые), алюмосиликатные, корундохромитовые, хромалюмоцирконовые и периклазошпинелидные (табл. 1.18). Принципиальная технологическая схема производства плавлено-литых огнеупоров показана на рис. 1.52. Основными стадиями технологического процесса являются изготовление шихты и литейных форм, плавление материала, заливка расплава в литейные формы, отжиг, механическая обработка изделий и стендовая сборка узлов стекловаренной печи.

Свойства плавлено-литых огнеупоров зависят от чистоты исходного сырья, в качестве которого используют технический глинозем марок Г-0, Г-1, Г-2 и др., цирконовый концентрат марок КЦЗ, КЦП, кварцевый песок, концентрат хромитовой руды Кемпирсайского месторождения, оксид хрома марок ОХМ-0 и ОХМ-1, периклазовые порошки марок ПМИ-90, ПМИ-88 и др. Кроме основных сырьевых материалов, применяют различные добавки: кальцинированную соду, оксиды бора и цинка и др. Подготовка сырья к плавке заключается в тщательной дозировке компонентов и гомогенизации в смесителях типа СТ-700М. Для уменьшения пыления и уноса с печными газами тонкодисперсные шихты гранулируют (брикетируют) путем увлажнения шихты водным раствором ЛСТ.

Плавку шихты производят в дуговых печах в восстановительном режиме, при котором электроды погружены в расплав, покрытый слоем шихты, или в окислительном, при котором достигается устойчивое горение дуги длиной 30–50 мм между графитовыми электродами и расплавом. Окислительное плавление по сравнению с восстановительным обеспечивает намного более высокое качество огнеупоров по таким важнейшим показателям, как плотность и минимальное содер-

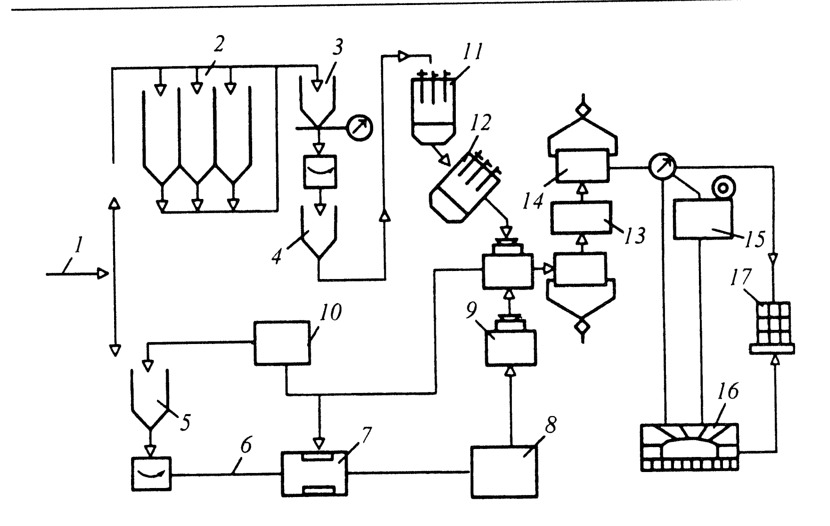


Рис. 1.52. Технологическая схема производства плавлено-литых огнеупоров:

1 – подача исходных материалов; *2* – дозировка сырьевых материалов; *3* – приготовление шихты; *4* – транспортировка шихты; *5* – приготовление формовочной массы; *6* – транспортировка формовочной массы; *7* – формование песчаных плит; *8* – сушка песчаных плит; *9* – сборка песчаных литейных форм; *10* – сборка графитовых литейных форм; *11* – плавка в дуговой печи; *12* – литье расплава в формы; *13* – отжиг изделий в термоящиках; *14* – разборка литейных форм; *15* – механическая обработка изделий; *16* – стендовая сборка элементов конструкции стекловаренной печи; *17* – упаковка готовой продукции

жание углерода. С последним связаны повышение на 100–150 °C температуры выделения стекловидной фазы и резкое снижение склонности огнеупора к пузыреобразованию на контакте с расплавом стекла. Окислительный эффект при плавке на открытой дуге достигается путем введения в шихту окислителей (нитрата натрия, нитрата аммония), обработкой поверхности расплава газовоздушной смесью, что ускоряет процесс окисления углерода и углеродосодержащих примесей, использованием полых электродов, которые способствуют удалению из печного пространства углеродосодержащих газов.

По окончании плавки путем кислородного прожига разрабатывают отверстие диаметром 50–100 мм, печь наклоняют и расплав сливают в литейные формы, которые обеспечивают геометрические размеры отливки, а также служат регуляторами процесса кристаллизации, предупреждая образование усадочных раковин, горячих трещин и ос-

Таблица 1.18. Характеристика промышленных плавлено-литых огнеупоров

Тип и марка огнеупора*[1]	Химический состав, мас. %	Фазовый состав, об. %	Кажущаяся плотность, г/см³	Открытая пористость, %
Бадделеитокорундовые, тип А				
Бк-33 (1) ER 1681 (2) Monofrax S-3 (3) Refel (4) Zirkosit (5)	ZrO_2 32,5–33,8 Al_2O_3 49,7–51,5 SiO_2 13,3–15,3 R_2O 1,0–1,4 Примеси 0,25–0,4	Бадделеит 32,0–33,0, корунд 47,0–49,0, стекловидная фаза 18,0–21,0	3,70–3,85	1,0–1,5
Бадделеитокорундовые, тип В				
Бк-37 (1) ER 1685 (2) Monofrax S-4 (3) Refel 1334 (4)	ZrO_2 36,0–37,2 Al_2O_3 47,8–48,7 SiO_2 13,0–14,0 R_2O 1,05–1,4 Примеси 0,25–0,4	Бадделеит 36,0–37,0, корунд 43,5–46,5, стекловидная фаза 17,5–21,0	3,78–3,98	1,0–1,5
Бадделеитокорундовые, тип С				
Бк-41 (1) ER 1711 (2) Monofrax S-5 (3) Refel 1240 (4) Zirkosit Y (5)	ZrO_2 39,5–41,3 Al_2O_3 44,4–46,7 SiO_2 12,0–12,9 R_2O 0,9–1,2 Примеси 0,25–0,4	Бадделеит 40,0–40,5, корунд 42,0–44,0, стекловидная фаза 16,0–18,0	3,94–4,10	1,0–1,5

Продолжение табл. 1.18

Тип и марка огнеупора*[1]	Химический состав, мас. %	Фазовый состав, об. %	Кажущаяся плотность, г/см³	Открытая пористость, %
Бадделеитокорундовые, тип D				
ER 1851 (2)	ZrO_2 36,0 Al_2O_3 52,8 SiO_2 10,0 R_2O 0,9 Примеси 0,3	Бадделеит 35,0, корунд 51,0, стекловидная фаза 14,0	4,05	1,0
Высокоциркониевые				
ER 1195 (2) Monofrax Z (3)	ZrO_2 94,0–94,2 Al_2O_3 0,6–1,2 SiO_2 3,6–4,0 R_2O 0,3–0,5 Примеси 0,3–1,0	Бадделеит 94,0–96,0, стекловидная фаза 4,0–6,0	5,29–5,42	0,7–1,0
α-Глиноземистые (корундовые)				
Monofrax A (3) Korvisit (5)	Al_2O_3 98,2–98,5 SiO_2 0,25–0,70 Примеси 0,7–0,9	α-Глинозем 92,0–94,0, β-глинозем 2,0–4,0, стекловидная фаза 4,0–6,0	3,76–3,84	2,0–6,0
α–β-Глиноземистые				
Jargal M (2) Monofrax M (3)	Al_2O_3 94,5–95,0 R_2O 4,0–4,5 SiO_2 0,5–0,6 Примеси 0,4–0,5	α-Глинозем 44–45, β-глинозем 53–54, стекловидная фаза 1,5–2,0	3,40–3,54	1,5–2,0

Продолжение табл. 1.18

Тип и марка огнеупора*[1]	Химический состав, мас. %		Фазовый состав, об. %		Кажущаяся плотность, г/см³	Открытая пористость, %
			β-Глиноземистые			
Jargal H (2) Monofrax H (3)	Al_2O_3 R_2O Примеси	92,0–93,3 5,9–7,0 0,8–1,0	α-Глинозем β-глинозем	98–99,3, 1–2	12–3,26	2,5–4,0
			Хромалюмоцирконовые			
ХАЦ-30*[2] (1) ХЦ-45*[2] (1) ER 2161 (2)	Cr_2O_3 ZrO_2 Al_2O_3 SiO_2 Na_2O Примеси	27,0–45,0 26,0–27,0 5,0–30,0 12,3–15,5 1,0–1,5 1,5–2,6	Твердый раствор $(Cr, Al)_2O_3$ бадделеит стекловидная фаза	51–57, 23–27, 20–23	4,05–4,19	2,0–4,0
			Корундохромитовые			
ХК-20*[2] (1) Monofrax K-3 (3)	Cr_2O_3 Al_2O_3 SiO_2 Na_2O Fe_2O_3 MgO Примеси	20,0–27,1 58,6–65,0 1,6–13,8 0,3–1,2 0,2–4,2 <0,6 0,5–2,5	Твердый раствор $(Cr, Al, Fe)_2O_3$ шпинель $MgO\cdot(Cr, Fe, Al)_2O_3$ стекловидная фаза	60–90, 0–30, 4–10	3,25–3,83	4,0–7,0

Продолжение табл. 1.18

Тип и марка огнеупора*[1]	Химический состав, мас. %		Фазовый состав, об. %		Кажущаяся плотность, г/см³	Открытая пористость, %
			Высокохромистые			
Monofrax E (3) Monofrax B (3)	Cr_2O_3 Al_2O_3 SiO_2 Fe_2O_3 MgO Примеси	77,7–82,2 6,5–13,7 0,8–1,7 0,5–4,0 0,2–3,7 0,5–1,9	Твердый раствор $(Cr, Al, Fe)_2O_3$ шпинель $(Mg, Fe)O\times\times(Cr, Al, Fe)_2O_3$ стекловидная фаза	45–75, 20–25, 3–5	4,17–4,56	5,0–6,0
			Глиноземистомагнезиальные			
ER 5312 (2)	Al_2O_3 R_2O MgO	87,5 4,5 8,0	β‴-Глинозем $(15Al_2O_3\times\times 4MgO\cdot Na_2O)$	100	3,37	1,0–2,0

*[1] 1 – ЗАО «НТЦ «Бакор»; 2 – фирма SEPR (Франция); 3 – фирма Carborundum (США); 4 – фирма Refel (Италия); 5 – фирма Motim (Венгрия). Качество российских огнеупоров Бк-33, Бк-37 и Бк-41 определяется требованиями ГОСТ 23053.

*[2] Опытно-промышленные партии.

таточных напряжений. В производстве плавлено-литых огнеупоров используют следующие литейные формы: песчаные на связке жидкого стекла, графитовые и металлические из жаростойкого чугуна. Оборачиваемость графитовых форм зависит от условий отжига и не превышает 2–3 раз, металлических – может достигать 26 раз. Установлено, что затвердевание и охлаждение расплава в графитовой форме происходят в 2–3 раза быстрее, чем в песчаной.

Теплоаккумулирующая способность материала формы b, Вт·с^{0,5}/(м^2·К), определяют по формуле

$$b = \sqrt{\lambda c \rho}, \qquad (1.226)$$

где λ – теплопроводность материала формы; c – теплоемкость материала формы; ρ – плотность формы.

При увеличении b формы возрастает трещиностойкость огнеупоров вследствие повышения градиента температур ΔT по сечению отливки. Допустимый перепад температур ΔT для бакоровых изделий не выше 600 °С.

Песчаные литейные плиты изготовляют на пневматических формовочных машинах 267М при 5–6 ударах пуансона из формовочной смеси на основе кварцевого песка и жидкого стекла (7 % сверх 100 %). После термообработки плиты подают в плавильный цех для сборки форм. Литейные формы устанавливают в специальные термоящики. Над заливочным отверстием формы устанавливают прибыльную надставку в виде куба с ребром 250 мм. Собранную форму засыпают теплоизолирующим материалом, например диатомитом. Конструкция сборной песчаной литейной формы с прибыльной надставкой показана на рис. 1.53.

В процессе кристаллизации отливки происходит образование усадочной раковины, объем которой составляет от 1/3 до 1/2 объема отливки. Объем прибыльной надставки составляет 70–110 % объема изделия. При кристаллизации расплав из прибыльной надставки поступает в полость усадочной раковины.

Общая продолжительность процесса заливки бруса бакорового огнеупора размерами 600×400×250 мм составляет 40–90 с и зависит от материала форм. Расплав электрокорунда заливается в изложницу вместимостью 25 т в течение 10–15 мин.

Длительность отжига отливок в термоящиках составляет 7–15 сут в зависимости от размера изделий. Более прогрессивным является метод управляемого отжига изделий в туннельных печах. Технологическая линия отжига бакоровых огнеупоров состоит из туннельной печи, работающей на природном газе, и комплекса механизмов, обеспечивающих погрузку на вагонетки, транспортирование и разгрузку материала. Производительность печи составляет 5000 т/год.

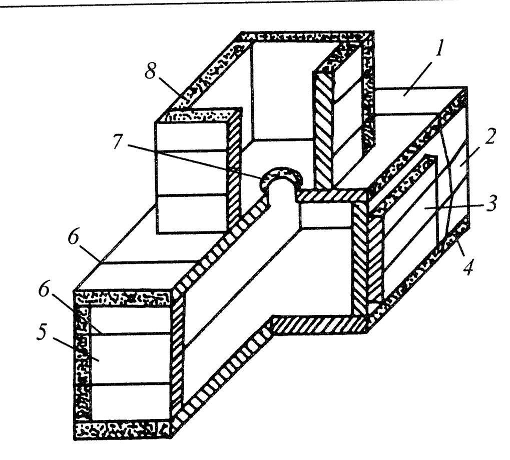


Рис. 1.53. Конструкция литейной формы:

1 – крышка; *2* – боковина; *3* – горизонтальная обвязка; *4* – дно; *5* – торец; *6* – вертикальная обвязка; *7* – литниковое отверстие; *8* – прибыльная надставка

Туннельная печь условно разбита на 5 тепловых зон, разделенных шиберами. Максимальная температура в первой зоне печи составляет 1350–1420 °С и постепенно снижается по длине печи. Охлаждение отливок в туннельной печи длится 2,5–6,0 сут в зависимости от размера изделий. Величина остаточных напряжений в охлажденных и отожженных изделиях составляет 5–9 МПа.

Охлажденные изделия поступают на механическую обработку (резку, шлифовку, сверление и т. п.). Все операции по обработке требуют интенсивного водяного охлаждения алмазного инструмента при расходе воды 0,06–0,20 л/с.

Плавлено-литые корундовые огнеупоры. Для плавки применяют природное сырье (бокситы) и технический глинозем, содержащий до 1 % примеси Na_2O. К сырью предъявляют жесткие требования по содержанию оксидов железа, кремния, титана и особенно кальция, которые в процессе плавки не восстанавливаются и остаются в расплаве корунда. Оценку качества сырья производят по величине модуля: кальциевого (Al_2O_3/CaO), кремнеземистого (Al_2O_3/SiO_2) и железистого (Al_2O_3/Fe_2O_3). При высоком содержании оксидов железа, кремния, титана процесс плавки ведут в присутствии углеродистого восстановителя (малозольного антрацита, нефтяного кокса), в ходе которого примеси восстанавливаются и образуют ферросплав, а расплав обогащается Al_2O_3.

В зависимости от вида сырья, режима плавки, степени восстановления расплава получают разновидности корунда – нормальный (чер-

ный, синий, коричневый, розовый), выплавляемый на основе боксита; а также белый и легированный, выплавляемые из технического глинозема. Легирование корунда осуществляют введением оксидов хрома, титана, циркония и других оксидов, образующих при кристаллизации с корундом твердые растворы. Присутствие в кристаллической решетке изоморфных примесей изменяет энергию кристаллических связей. Необходимо, чтобы вводимые оксиды и корунд имели одинаковые валентность и кристаллическую структуру.

Плавку корунда (α-Al_2O_3) ведут при 2100 °С. Плавление Al_2O_3 при нормальном давлении сопровождается диссоциацией с образованием субоксидов $Al_2O_3 \rightarrow AlO_2^- + AlO^+$ и, возможно, других. Выше 2250 °С вероятна диссоциация субоксидов на ионы алюминия и кислорода. Из-за высокой упругости паров происходит насыщение расплава газовыми включениями, скапливающимися на фронте кристаллизации и влияющими на кинетику роста кристаллов. Давление газовой фазы над расплавом при 2360 °С составляет 0,79 кПа.

Температура расплава в значительной степени определяет структуру и плотность плавлено-литых корундовых огнеупоров. Наилучшие свойства получаются при плавке шихты Кор-95 при температуре расплава 1960–2000 °С. Расплав глинозема в этом случае (без добавок) обладает низкой вязкостью (0,058 Па·с) при 2050 °С. Плавкой Al_2O_3 в печи с нагревом нейтронным пучком установлено, что в жидком расплаве Al_2O_3 каждый атом Al окружен четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода – тремя атомами Al. Небольшие добавки к техническому глинозему соды, диоксида кремния повышают вязкость и понижают его кристаллизационную способность.

При использовании в качестве исходного сырья технического глинозема и кварцевого песка (~3 %) получают α-глиноземистые огнеупоры (Кор-95); β-глиноземистые огнеупоры получают из расплава, содержащего 5–6 % Na_2O; глиноземистые – из смеси ($\alpha + \beta$). Плавлено-литые α-глиноземистые огнеупоры обладают высокой прочностью, но низкой термостойкостью, β-глиноземистые – повышенными пористостью и термостойкостью, ($\alpha + \beta$)-глиноземистые (3,6–4,0 % Na_2O) – малой термостойкостью, но незначительной пористостью (3–5 %).

Глиноземистую шихту плавят при закрытых дугах в течение 1–2 ч. На подине печи выкладывают углеродистый треугольник, опускают электроды и начинают розжиг печи, после чего в печь к электродам подают глинозем и начинают плавку. Удельный расход электроэнергии составляет 4,1–5,0 МВт·ч. Плавку ведут под закрытым колошником. Колошник – это слой шихты толщиной до 1,5 м, располагающийся над расплавом электропечи. По мере подплавления шихты подаются новые порции, и толщина колошника поддерживается примерно постоянной. В колошнике осуществляется подсушивание шихтовых материалов. Отклонения от нормального хода плавки вызываются рядом причин: нарушением загрузки глинозема в печь; недосмотром за состоянием колошника; попаданием в ванну большого количества углерода и воды со свода или кожуха; перебоями в снабжении электроэнергией и водой для охлаждения кожуха печи и др.

После накапливания расплава производят слив в изложницу, наклоняя печь с помощью гидродомкратов. Расплав разливают в сборные чугунные или графитовые формы с прибыльной надставкой и 5–8 мин вибрируют; образующуюся корку в прибыльной надставке несколько раз пробивают, доливая новые порции расплава. Затем прибыльную надставку отбивают, форму разбирают (после 12–15-мин доливки), а отлитые блоки направляют на отжиг либо в туннельной печи, либо помещают в термоящики и засыпают глиноземом или диатомитовым порошком. После охлаждения изделия подают на механическую обработку.

Электроплавленые корундовые изделия имеют общую пористость в пределах 20–27 %, в том числе открытую 10–12 %. Химический и минеральный составы таких изделий определяются количеством и чистотой применяемых добавок. Основной кристаллической фазой изделий Кор-93 и Кор-95 является корунд. Содержание стеклофазы не превышает 8 %. Зерна корунда округлой и неправильной формы размерами до 0,4 мм, поры размерами 0,01–0,3 мм. При введении в глинозем Na_2O в составе кристаллической фазы, помимо корунда, присутствует β-глинозем ($Na_2O \cdot Al_2O_3$). При содержании Na_2O до 1,5 % изделия практически не отличаются от корундовых, увеличение содержания оксида натрия от 2 до 6 % вызывает появление трещиноватости, скалывания углов и образование зональной структуры отливки.

Плавлено-литые бадделеитокорундовые (бакоровые) огнеупоры. Эти огнеупоры относятся к системе Al_2O_3–ZrO_2–SiO_2. Наличие в системе тройной эвтектики, содержащей 53 % Al_2O_3, 30 % ZrO_2 и 17 % SiO_2, с температурой плавления (1675±10) °С определило область наиболее распространенного бакорового огнеупора, содержащего от 30 до 42 % ZrO_2 (см. табл. 1.18) в зависимости от марки. Оксиды Al_2O_3 и ZrO_2 в бакоровых огнеупорах являются наиболее тугоплавкими компонентами и обеспечивают их высокую коррозионную стойкость. Сырьем для производства бакоровых огнеупоров служат технический глинозем (98–99 % Al_2O_3), цирконовый концентрат, содержащий 93,6 % циркона $ZrSiO_4$ (67,2 % ZrO_2 и 32,8 % SiO_2), 0,5–4 % HfO_2 и другие примеси. Огнеупорность обезжелезненного цирконового концентрата 2200 °С.

Для получения качественного огнеупора необходима высокая однородность шихты, подаваемой в печь на плавку. После дозирования компонентов на автоматических весовых дозаторах порошки тщательно перемешиваются в смесителях (СТ-700М). Плавку шихты ведут в печах ДС-0,5 или ОКБ-2126, ОКБ-2130. Удельный расход электроэнергии при плавке бакора-33 в этих печах составляет соответственно 2000–2300, 1900–2000 и 1800–1900 кВт·ч/т. Процесс плавления регулируют количеством загружаемой шихты, изменением тока и напряжения. Продолжительность плавки бакора составляет 2–4 ч. В зависимости от напряжения плавку ведут в режиме дуги или сопротивления. В первом случае наблюдаются сильное испарение компонентов расплава, потери тепла с излучением. При работе в режиме сопротивления расплав прогревается, но его поверхность охлаждается и может закристаллизоваться. Поэтому первую часть плавки (расплавление шихты) ведут при более высоком напряжении (205–215 В), а вторую (прогрев расплава) – в режиме сопротивления при напряжении 175–180 В.

При плавлении бакоровой шихты протекают следующие основные реакции: диссоциация циркона при 1540 °С по реакции $ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + SiO_2$, восстановление кремнезема углеродом графитовых электродов в ходе плавления шихты до кремния $SiO_2 + C \rightarrow Si + CO_2$, который в верхних слоях колошника вновь окисляется до SiO_2 по реакциям $2Si + O_2 \rightarrow 2SiO$ и $2SiO + O_2 \rightarrow 2SiO_2$. Непрореагировавшая часть SiO_2 связывает примеси в шихте в силикаты, а избыточная часть SiO_2 с оксидом алюминия образует муллит:

$$3Al_2O_3 + 2SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2.$$

С целью ускорения процесса плавления и повышения термической и химической устойчивости бакоровых огнеупоров в шихту вводят оксид бора в виде B_2O_3, H_3BO_3 или $Na_2B_2O_7 \cdot 10H_2O$. Литейные свойства расплава улучшают введением менее 0,25 % оксидов РЗЭ. Расплав заливают в форму, охлаждают и отжигают по специальному режиму; полученные изделия затем подвергают механической обработке.

Свойства бакоровых огнеупоров зависят от их фазового состава. В процессе затвердевания расплава наблюдается следующая последовательность выделения кристаллических фаз: бадделеит → эвтектическая смесь корунда с бадделеитом → свободный корунд → стеклофаза. В зависимости от состава иногда кристаллизуется муллит. Одним из недостатков бакоровых огнеупоров является их химическая и минералогическая неоднородность. Наиболее тугоплавкий ZrO_2 (бадделеит) кристаллизуется быстрее и скапливается в нижней плотной зоне бруса, а более легкие оксиды скапливаются в верхней.

Бакоровые огнеупоры применяют для футеровки стекловаренных печей, работающих при температуре варки стекла до 1600 °С.

Электроплавленые алюмосиликатные огнеупоры. Для производства огнеупоров этой группы применяют различное алюмосиликатное сырье (огнеупорные глины, каолины, бедные бокситы, дистен-силлиманитовый концентрат и т. п.). Качество сырья оценивается глиноземистым модулем (Al_2O_3/SiO_2), характеризующим качество огнеупорного материала и расход электроэнергии при плавке. Например, для плавлено-литых муллитовых огнеупоров величина глиноземистого модуля составляет 2,5–3,6. Основными фазами плавлено-литых алюмосиликатных огнеупоров являются муллит, корунд и стеклофаза. Введением в состав алюмосиликатных огнеупоров 15–20 % ZrO_2 улучшают их структуру и повышают коррозионную стойкость.

Непосредственной плавкой природных материалов невозможно получить муллитовые и муллитокорундовые огнеупоры из-за низкого глиноземистого модуля и значительного содержания примесей в исходном сырье. Для увеличения глиноземистого модуля природные алюмосиликаты плавят в восстановительной среде. Для этого исходное сырье, например каолин, агломерируют с железосодержащими добавками (окалиной, железорудным концентратом, чугунной стружкой) и восстановителем (коксом, антрацитом и т. п.) и плавят в дуговой печи. В ходе плавки оксиды кремния и железа, восстанавливаясь, образуют ферросилиций. Расплав выпускают через две летки в печи: через нижнюю – ферросилиций, через верхнюю – обогащенный оксидами алюминия расплав. Этим способом получают корунд следующего состава, %: Al_2O_3 92–96, Fe_2O_3 0,1–0,6, TiO_2 0,2–1,2 и CaO 0,2–0,8.

Плавлено-литые муллитовые огнеупоры содержат от 72 до 80 % Al_2O_3. В системе муллит–корунд имеется эвтектика состава 79,2 % Al_2O_3 и 20,8 % SiO_2 с температурой 1850 °С. С повышением глиноземистого модуля Al_2O_3/SiO_2 в шихте увеличивается выход муллита. Эта зависимость подчиняется уравнению

$$M = 44{,}28 + 24{,}61x - 3{,}215x^2,$$

где M – содержание муллита; x – отношение Al_2O_3/SiO_2.

В охлажденных отливках выделяют 3 типа структур кристаллов муллита: длиннопризматические, мелкозернистые и зональные соответственно при соотношении $Al_2O_3/SiO_2 < 3{,}5$, $> 4{,}5$ и 3,5–4,5. Вводимые добавки оксидов магния, циркония и хрома в количестве до 1, 2,7 и 1 % соответственно приводят к уменьшению размера кристаллов муллита и образованию отдельных изометричных зерен. Расплав, отвечающий стехиометрическому составу муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, при

кристаллизации образует крупные и неравномерные кристаллы в отливке, что вызывает появление трещин. Расплавы эвтектического состава обладают хорошей жидкотекучестью, хорошо заполняют форму; при этом образование трещин в готовой отливке сводится к минимуму.

Плавлено-литые корундохромитовые и хромалюмоциркониевые огнеупоры. Технология плавлено-литых корундохромитовых огнеупоров базируется на двойной системе Al_2O_3–Cr_2O_3 и тройной Al_2O_3–Cr_2O_3–SiO_2. Составы корундохромитовых огнеупоров приведены в табл. 1.18. В качестве сырьевых компонентов применяют оксид хрома (ОХА-2), технический глинозем (Г-00), кварцсодержащий материал. Для улучшения литейных свойств расплава вводят добавки Na_2O (кальцинированную соду) из соотношения $SiO_2/Na_2O = 12:1$.

Шихту плавят в дуговой печи типа ДС-0,5 при окислительном режиме (на открытой дуге), так как при плавке при погруженных электродах происходит восстановление Cr_2O_3 до металла и возрастает пористость отливки. Расплав заливают в графитовые литейные формы и отжигают в термоящиках с диатомитовой засыпкой. Отливки имеют кажущуюся плотность 2,80–3,05 г/см^3; открытую пористость 4,5–12,1 %. Структура отливки представлена агрегатами зерен твердого раствора $(Cr, Al)_2O_3$ размерами 0,05–0,5 мм и стекловидной фазы, располагающейся в виде тонких каемок по границам кристаллов.

Плавлено-литые хромалюмоцирконовые (ХАЦ) огнеупоры относятся к системе Al_2O_3–Cr_2O_3–ZrO_2–SiO_2. Диоксид циркония, вводимый в состав литых огнеупоров системы Al_2O_3–Cr_2O_3–SiO_2, образует при кристаллизации самостоятельную фазу – бадделеит. Оптимальным считают состав огнеупора (ХАЦ-30), содержащий, %: Cr_2O_3 30, ZrO_2 26, Na_2O 1,0, остальное – Al_2O_3.

Исходными материалами являются соответствующие оксиды технической чистоты. Диоксид циркония вводят в виде цирконового концентрата марки КЦЗ. Шихту перемешивают в роторном смесителе в течение 5 мин и порциями по 500 кг загружают в печь в течение 20–25 мин. Плавку ведут в окислительном режиме. Общая продолжительность плавки в печи ДС-0,5 составляет 50–60 мин. Температура струи при сливе 2000–2100 °С. Расплав заливают в графитовые формы размерами 500×300×250 мм, имеющие песчаные прибыльные надставки размерами 250×250×250 мм. Отжиг отливок осуществляют в естественных условиях в течение 7–10 сут в термоящиках с диатомитовой засыпкой. Изделия имеют кажущуюся плотность 3,5–3,6 г/см^3, открытую пористость около 10 %. Фазовый состав огнеупоров включает твердый раствор $(Al, Cr)_2O_3$ 86 %, бадделеит около 6 %, стеклофазу около 8%.

Плавлено-литые периклазошпинелидные огнеупоры. Эти огнеупоры относятся к огнеупорам, основой которых является система MgO–Al_2O_3–Cr_2O_3. Они характеризуются повышенной устойчивостью к термическим, механическим и химическим воздействиям и предназначены для использования в зонах наибольшего износа мощных дуговых сталеплавильных печей, конвертеров и других металлургических агрегатов.

В качестве сырья используют периклазовый порошок, хромитовую руду и технический глинозем в количестве соответственно 45, 25 и 30 %. Тщательно перемешанную шихту плавят в дуговой печи, расплав заливают в чугунные формы и отжигают в термоящиках с засыпкой глиноземом. Плавлено-литые периклазошпинелидные огнеупоры марки МШЛ получают из смеси кемпирсайской хромитовой руды (70–60 %) и спеченного периклазового порошка (30–40 %). Технологический процесс производства состоит из операций приготовления шихты, плавления ее в дуговой печи, подготовки литейных форм, литья расплава в формы, отжига отливок и их механической обработки.

Литейная способность расплава является наиболее важным технологическим свойством в производстве литых изделий. Высокая вязкость требует значительного перегрева расплава (>130 °С). Наибольшее влияние на литейные свойства периклазошпинелидных расплавов оказывает соотношение суммы оксидов магния и хрома к содержанию остальных оксидов в расплаве.

Для предотвращения растрескивания отливок в процессе их затвердевания и охлаждения подбирают режим термообработки в печи. Оптимальный режим включает две изотермические выдержки при 1450 и 1050 °С соответственно 3 и 1,5 ч и скорости охлаждения 30–60 °С/ч.

Плавлено-литые изделия марки МШЛ имеют открытую пористость 7–10 %. Их минеральный состав, мас. %: периклаз 30–35, шпинелид 38–48, силикаты 12–15.

Электроплавлено-литая шпинель относится к огнеупорам системы MgO–Al_2O_3. Производство плавленой шпинели – процесс периодический. Синтез шпинели электроплавкой ведут при температурах не ниже 2200 °С. В качестве исходных сырьевых материалов применяют технический глинозем и металлургический или каустический магнезит. Предпочтение отдают электроплавке в дуговых печах с последующим сливом расплава в изложницу.

В некоторых случаях шпинель получают с использованием боксита. Практика показала, что такие материалы имеют высокую скорость деформации в сравнении с шпинелью на основе чистых MgO и Al_2O_3.

Большая скорость деформации определяется высоким уровнем содержания стеклофазы, образовавшейся при плавлении в боксите примесей (SiO_2, TiO_2, R_2O, Fe_2O_3). Поэтому эта шпинель может быть использована в тех зонах, в которых отсутствует сильное коррозионное и эрозионное воздействие расплава, а жидкая фаза в изделиях не препятствует эффективной работе.

В отечественной и зарубежной практике выплавляют три типа шпинели в зависимости от соотношения MgO / Al_2O_3: шпинель MR-66, обогащенная периклазом, содержит избыточное количество MgO; шпинель AR-78 стехиометрического состава (71,8 % Al_2O_3 и 28,2 % MgO); шпинель AR-90, обогащенная глиноземом. Шпинель AR-90 может быть получена при быстром охлаждении, но при 1600 °С в процессе службы стабильность шпинели нарушается и образуется двухфазная смесь шпинели и корунда. При увеличении в составе шпинели AR-78 содержания MgO твердые растворы со шпинельной фазой образуются в меньшей степени и в шпинели MR-66 содержатся следы периклаза. Составы и некоторые свойства шпинелей приведены в табл. 1.19.

***Таблица 1.19.* Характеристика шпинелей**

Показатели	MR-66	AR-78	AR-90
Содержание MgO, %	32–33,5	22–23	9–10
Кажущаяся плотность, г/см^3	3,26–3,29	3,25–3,29	3,38–3,42
Открытая пористость, %	1,2–2,0	1,5–2,0	1,5–2,5

Шпинели с избытком Al_2O_3 являются более шлакоустойчивыми при их использовании в огнеупорах для производства стали. Оксиды шлака (FeO, MnO) диффундируют в шпинель, вследствие чего вязкость шлака возрастает и снижается капиллярная пропитка. Кроме того, шпинель с высоким содержанием Al_2O_3 выделяется из шпинели – происходит распад твердого раствора. Выделившийся глинозем вступает в реакцию с CaO высокоосновного шлака с образованием между зернами шпинели гексаалюмината кальция:

$$Al_2O_3 + 6CaO \rightarrow CaO{\cdot}6Al_2O_3.$$

Гексаалюминат кальция относится к высокоогнеупорным фазам ($T_{пл}$ = 1875 °С), кроме того, эта реакция сопровождается увеличением объема, вызывая уплотнение рабочей поверхности и снижая возможность проникновения шлака.

Плавку шпинели ведут двумя способами. По первому способу исходные компоненты шихты – периклазовый порошок и технический глинозем тщательно смешивают в смесителе и подают в приемный бункер дуговой печи, из которого с помощью дозатора шихта поступает в зону плавки печи. Для изменения пылеуноса шихту гранулируют или брикетируют. После расплавления шихты расплав сливают в V-образную изложницу, на стенки которой трамбованием предварительно наносят слой шпинели толщиной 200–250 мм. Из такой изложницы после охлаждения отливка легко извлекается для последующей переработки.

По второму способу исходные компоненты предварительно не смешивают, а подают в печь на плавку раздельно. Первоначально плавят более тугоплавкий компонент (периклазовый порошок), после чего подают менее тугоплавкий (технический глинозем). При таком способе получения расплава технический глинозем, имеющий температуру плавления около 2000 °С, поступает в расплавленный периклазовый порошок с температурой выше 2800 °С. Перегрев расплава Al_2O_3, поступающего в зону плавления MgO, составляет ниже 600 °С. Рост температуры выше $T_{пл}$ вызывает изменение свойств расплавленного Al_2O_3 и прежде всего вязкости, плотности, молярного объема и др. Если при температуре плавления вязкость расплава Al_2O_3 равна примерно 0,4, а при 2200 °С – 0,25 Па·с, то при 2350 °С, т. е. при перегреве расплава над линией ликвидуса примерно на 300 °С, она близка к нулю (~0,005 Па·с). Плотность расплава, содержащего 60 % Al_2O_3 и 40 % MgO в интервале 2100–2350 °С, составляет примерно 2,8 г/см^3, что на 26 % меньше плотности в твердом состоянии. Низкая вязкость расплава Al_2O_3 способствует полному протеканию реакции шпинелеобразования в ванне печи. Эта схема значительно проще в аппаратурном оформлении, но требует тщательно соблюдать и выдерживать технологию плавки, контроль за которой ведут по расходу электроэнергии на плавку. После гомогенизации расплава его сливают в изложницу.

Плавленый алюмомагниевый материал, полученный по второму способу с использованием каустического магнезита (35 %) и технического глинозема (65 %) по ГОСТ 6412, имел следующие свойства: истинная плотность 3,57–3,58 г/см^3, кажущаяся плотность 3,4 г/см^3, открытая пористость 3,1–4,0 %. Фазовый состав материала представлен шпинелью $MgO{\cdot}Al_2O_3$ – основа, периклазом (4–5 %); корундом (~2 %), силикатами (2–3 %). Основная масса плавленого материала представлена шпинелью первой генерации (70–95 %), а содержание шпинели вторичной генерации составляет от 5 до 20 %. Средний хи-

мический состав плавленого материала (знаменатель) и предельные колебания оксидов (числитель) приведены ниже:

Оксид	MgO	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	$\Delta m_{прк}$
Химический состав, %	$\frac{30,20–40,70}{34,68}$	$\frac{56,3–67,5}{58.78}$	$\frac{0.46–1,23}{0.77}$	$\frac{0,48–1.22}{0.70}$	$\frac{0.53–1,18}{0,71}$	$\frac{0.03–0.30}{0.16}$

Электроплавка огнеупоров на блок

Наплавление блока ведут постепенно в течение 24–50 ч, медленно поднимая электроды из печи по мере расплавления материала. Печи для плавки на блок не футеруют, так как футеровкой служит слой непроплавленной шихты, который всегда остается между корпусом и расплавом. Для создания гарнисажа кожух оборудуют системой водяного или воздушного охлаждения. В поперечном сечении блок плавленого материала образует треугольник, остальная часть печного пространства цилиндрической печи представлена непроплавленной шихтой в виде спеченной корки и осыпи. Поэтому целесообразнее применять для блок-процесса печи треугольного сечения (рис. 1.54).

Кристаллизация расплава в блоке начинается в процессе плавки снизу и с боков. Теплота кристаллизации, выделяющаяся в расплав, снижает расход электроэнергии на плавку. Например, за счет теплоты

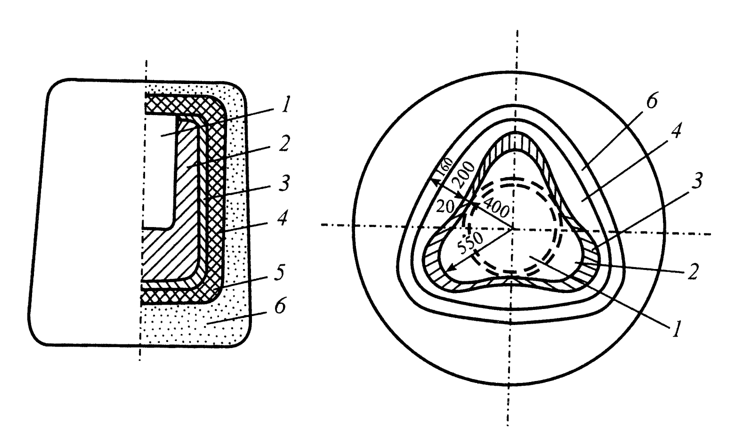


Рис. 1.54. Схема зонального строения блока периклаза в вертикальном и горизонтальном (0,5 м от верха блока) сечениях:

1 – центральная зона; *2* – периферийная зона; *3* – зона монокристаллов; *4* – боковая корка; *5* – нижняя корка; *6* – осыпь, недоплав

кристаллизации корунда при наплавлении блока экономится до 10 % всего количества электроэнергии, расходуемой на плавку. После выключения печь охлаждают в специальном месте 40–60 ч, затем кожух печи снимают и блок остывает еще 4–6 ч. После этого краном блок переносят на эстакаду, где он остывает 5–6 сут.

Скорость и характер кристаллизации (столбчатая направленная кристаллизация, получение крупных монокристаллов или поликристаллов, степень дефектности кристаллов – плотность дислокаций, микронеоднородность) зависят от градиента температур и скорости отвода теплоты. Эти показатели в свою очередь определяют конструкцию и размеры печей и электродов, величину диаметра их распада (рис. 1.55).

Электроплавка периклаза. Для получения плавленого периклаза применяют спеченные периклазовые порошки, брусит или сырой магнезит. Плавку ведут в дуговых печах ОКБ-955Н в режиме дуга – сопротивление. При плавке в шихту добавляют порошок металлического алюминия (0,2–0,3 %) для восстановления части оксидов железа, присутствующих в шихте: $2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$. Восстановленное железо в дальнейшем удаляют из плавленого продукта магнитной сепарацией.

Наплавка блока массой 3–4 т длится до 35 ч, после чего блок охлаждают в течение 80–100 ч. Выплавленный блок неоднороден по химическому составу, плотности, макро- и микроструктуре. Условно в блоке различают до 5 зон: центральную (400–500 мм), периферийную (250–300 мм), зону монокристаллов (100–120 мм), боковую корку (250–350 мм), нижнюю корку (~200 мм). Наиболее качественной является зона монокристаллов, а большинство примесей мигрирует в нижнюю корку или центральную зону (рис. 1.55). Например, удаление примесей из подэлектродной зоны в периферийную часть блока происходит в 1,8–3,0 раза эффективнее, чем в его центральную часть, а в периферийные слои блока в радиальном направлении в 1,5–2,7 раза эффективнее, чем в вертикальном. Если под печи по мере наплавления блока опускать, то можно наплавить блок высотой до 6 м, при этом выход годного периклаза существенно повышается.

Основной движущей силой миграции примесей в периферию блока является обратная ликвация, действующая по горизонтали блока, в основе которой лежат явления развития внутри затвердевающего расплава капиллярного давления, возникающего вследствие разности межфазных натяжений на границе с твердой фазой расплава среднего состава и расплава, обогащенного примесями. Последний в процессе кристаллизации мигрирует в периферийную часть блока. Обратную

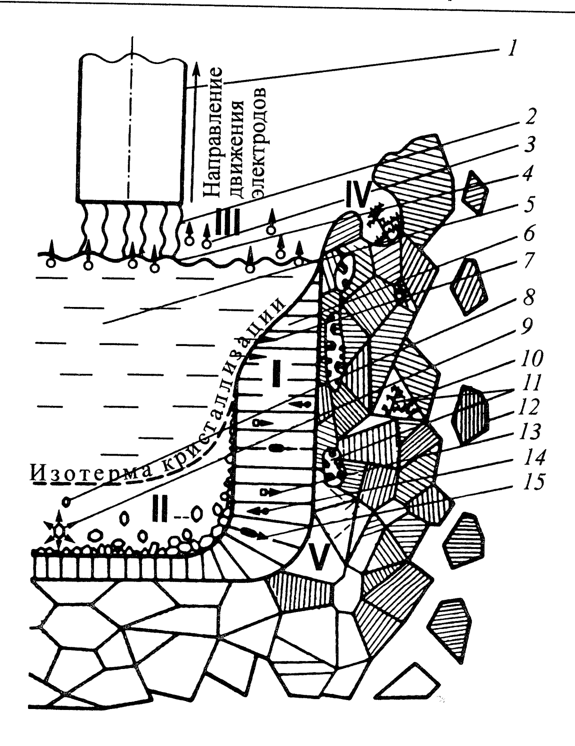


Рис. 1.55. Схема процессов роста кристаллов периклаза при дуговой плавке магнезиального сырья. Области:

I – направленной кристаллизации из расплава; *II* – объемной кристаллизации из расплава; *III* – испарения и парофазных превращений; *IV* – конденсации паров оксида магния; *V* – собирательной перекристаллизации и твердофазных высокотемпературных процессов; *1* – графитовый электрод; *2* – электрическая дуга; *3* – пары MgO и продуктов ее диссоциации; *4* – зеркало расплава; *5* – расплав; *6* – зона монокристаллов; *7* – направление теплоотвода при направленной кристаллизации из расплава; *8* – кристаллы периклаза; *9* – направление теплоотвода при объемной кристаллизации из расплава; *10* – корка; *11* – нитевидные, скелетные и изометричные кристаллы периклаза, образовавшиеся из паров; *12* – осыпь; *13* – направление миграции внутрикристаллических пор; *14* – направление движения внутрикристаллических легкоплавких включений; *15* – направление термокапиллярного переноса легкоплавких примесей

ликвацию создают прерывистым ходом плавки периклазовой шихты, т. е. чередованием интенсивной плавки и выдержкой расплава при температуре плавления путем изменения мощности, вводимой в печь.

Увеличение продолжительности плавки сказывается на толщине зоны монокристаллов и размере зерен периклаза и позволяет получать периклаз более высокого качества. Для получения качественного периклаза наплавление блока ведут со скоростью 18–24 мм/ч и продолжительностью плавки 60–80 ч. Разделку блока на куски не более 300 мм производят специальным приспособлением (копром). В процессе разделки блока периклаз сортируют по сортам. Содержание MgO в плавленом периклазе сорта I должно быть не менее 95 %, в сорте II – не менее 93 %. Электротехнический периклаз, предназначенный для изготовления ТЭНов (трубчатых электрических нагревателей), должен содержать MgO не менее 97 %. Химический и минеральный составы периклаза в блоках, выплавленных из различного сырья, приведены в табл. 1.20.

Другие электроплавленые материалы. Электроплавленую шпинель можно также получать плавлением на блок в дуговых печах обожженного периклазового порошка с техническим глиноземом, взятых в различных соотношениях – от стехиометрического до избытка того или другого компонента, иногда с добавкой примерно 15 % хромита. Плавленая шпинель, вводимая в состав шихт периклазовых изделий, выполняет примерно те же функции, что и хромит в периклазохромитовых изделиях, т. е. повышает термостойкость и температуру начала деформации периклазовых огнеупоров.

Плавленые периклазохромит, хромитопериклаз и хромовый концентрат получают расплавлением исходных материалов в дуговых печах ОКБ-955Н (РКЗ-1,2). Хромовую (хромитовую) руду используют с низким содержанием SiO_2. При плавке периклазохромитовых шихт, содержащих до 20 % хромовой руды, по сравнению с плавкой спеченного периклазового порошка производительность дуговых печей увеличивается вследствие повышенной электропроводности расплава ванны. Процесс плавки хромитосодержащих шихт аналогичен получению плавленого периклаза. Продолжительность плавки на блок периклаза из брусита составляет 27–56 ч; периклаза из спеченного порошка 11–23 ч; периклазохромита 11–23 ч; хромконцентрата 11–16 ч. Наплавленные блоки охлаждают в течение 50–60 ч (периклаз и периклазохромит) и примерно 120 ч (хромконцентрат).

В плавленых периклазохромитовых блоках наблюдаются три зоны: пористая, плотная и корка. В процессе плавления и охлаждения блока в его объеме происходит перераспределение оксидов кремния, кальция, мигрирующих по температурному градиенту на периферию блока, в спеченную корку, вследствие чего она непригодна в дальнейшем для получения плавленого материала. Характеристика некоторых

Таблица 1.20. Химический и минеральный составы периклаза в блоках, выплавленных из различного сырья

Сырье	Зоны блока	Содержание, %						Содержание минерала*, об. %						
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\Delta m_{прк}$	M	C_3S	C_2S	C_3M	CMS	M_2S	C, Me
Магнезит, химически обогащенный	Корка	0,37	0,16	0,10	0,36	99,01	Не опр.	98–99	–	–	–	< 1	1	–
	Монокристаллов	0,18	0,14	0,09	0,10	99,49	» »	99	–	–	–	< 1	–	–
	Периферийная	0,32	0,20	0,10	0,33	99,05	» »	98	–	–	–	< 1	1–2	–
	Центральная	0,31	0,38	0,13	0,54	98,58	» »	96–98	–	–	< 1	2–3	–	<1
Брусит	Корка боковая	2,30	0,10	0,08	5,35	91,42	0,25	92	–	–	6–7	1–2	–	< 1
	Монокристаллов	0,40	0,16	0,06	0,75	98,45	–	98–99	–	–	–	1	–	–
	Периферийная	0,66	0,18	0,08	0,99	98,45	0,15	97	–	–	1–2	1	–	< 1
	Центральная	1,07	0,69	0,13	2,77	95,10	0,21	95	–	–	2–3	1–2	–	< 1
Металлургический периклаз	Корка:													
	боковая	3,76	0,69	1,40	2,81	90,96	–	89–90	–	–	–	7–9	2	1–2
	нижняя	6,42	0,77	2,25	4,56	85,23	–	80	–	–	–	13–14	4–5	1–2
	Контакт монокристальной с периферийной	1,20	0,47	1,35	1,23	95,05	0,18	94–95	–	–	–	3–5	1	~1
	Центральная	2,42	0,61	1,20	2,11	93,36	1,16	91–92	–	–	–	5–6	1–2	1–2
Оксид магния чистый	Корка	0,64	0,12	0,11	1,21	96,99	0,85	97	–	2,5–3	–	–	–	–
	Монокристаллов	0,12	0,02	0,05	0,35	98,96	0,28	98	–	1,5–2	–	–	–	–
	Центральная	0,15	Нет	0,05	0,35	99,40	0,37	99	–	1	–	–	–	–
Оксид магния рапной	Корка	0,92	0,69	0,19	1,39	96,22	0,30	96	–	–	3–4	–	–	–
	Периферийная	1,12	Нет	0,32	1,73	96,19	0,41	96	–	–	4	–	–	–
	Центральная	1,89	0,87	0,45	1,73	94,62	0,37	94	–	–	1–2	4–5	–	–
Магнезит	Корка	1,38	0,84	0,63	2,97	94,30	–	95	4–5	–	–	–	–	<1
	Монокристаллов	0,11	0,11	0,11	0,35	98,81	0,50	98	1–2	–	–	–	–	<1
	Периферийная	0,44	0,16	0,47	1,40	97,19	0,21	97	3–4	–	–	–	–	<1
	Центральная	0,71	0,17	0,49	1,39	97,13	0,34	97	2–3	–	–	–	–	<1

* Обозначения: M – периклаз; C_3S – трехкальциевый силикат; C_2S – двухкальциевый силикат (β-форма); C_3MS_2 – мервинит; CMS – монтичеллит; M_2S – форстерит; C, Me, MF – соответственно углерод (графит), металлическое железо и продукты его окисления, металлический магний и др.

плавленых порошков приведена в табл. 1.21. При плавке периклазохромитовой шихты, содержащей 15–20 % хромита, хромшпинелид полностью растворяется в периклазе. При охлаждении блока твердый раствор частично распадается с выделением вторичного шпинелида состава (Mg, Fe^{2+})(Cr, Fe^{3+}Al)$_2$O$_4$. Размер выпавших кристаллов вторичного хромшпинелида составляет около 5 мкм. В процессе плавки периклазохромитового блока происходит частичное восстановление из оксидов железа и хрома, которые, взаимодействуя, образуют феррохром (~3 %). Плавка хромовой руды и хромитового концентрата при получении синтетической хромовой руды имеет ряд особенностей, связанных с термодинамической неустойчивостью оксидов хрома и железа при высоких температурах в контакте с углеродом электродов.

***Таблица 1.21.* Характеристика плавленых порошков периклазохромита и хромитопериклаза**

Показатели	Марка порошка								
	ПХПК80	ПХПК80	ПХПК65	ХПП-25	К104	МП079	Сева ДЭНКО (Япония)	А	Б*[1]
Химический состав, %:									
MgO	86,87	86,93	68,45	61,9	56,6	64,0	56,2	70,0	50,0
Cr_2O_3	5,83	8,37	19,28	25,0	20,0	13,9	20,4	19,2	19,0
Al_2O_3	2,26	0,99	4,32	4,2	8,0	12,3	10,5	1,30	17,3
Fe_2O	1,13	1,13	1,73	8,0	–	6,9	10,2	3,8	9,7
FeO	1,20	0,13	3,10	–	10,05	–	–	–	–
CaO	1,51	1,43	1,09	0,5	0,5	0,95	0,92	0,96	1,69
SiO_2	1,08	0,78	1,60	1,9	2,5 (1,5)*[2]	1,42	1,41	1,34	3,78
C	–	0,046	0,022	–	–	–	–	–	–
Увеличение массы, %	0,24	0,58	0,18	1,0	–	–	–	–	–
Открытая пористость, %	1,10	0,5	4,88	1–2	12,0	–	1,81	10,3	9,4
Кажущаяся плотность, г/см^3	3,60	3,52	3,58	3,74	3,10–3,20	3,80	3,89*[3]	3,75*[3]	3,81*[3]
Предел прочности при сжатии, МПа	37,0	45,0	220,0	60,0	140–165	17–50	130	–	–
Состав шихты, %:									
периклазовый порошок	80	85	60	50	–	60	–	–	–
хромовый концентрат	–	–	40	50	–	40	–	–	–
синтетический хромит магния	20	15	–	–	–	–	–	–	–
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т	3200	3400	2800	2560–		–	–	–	–

*[1] Электроплавленый огнеупор.
*[2] Указана истинная плотность г/см^3.
*[3] Указано содержание TiO_2, %.

Режим плавки и загрузки шихты к каждому электроду устанавливают так, что в плавильном пространстве существует тонкий слой расплава, обеспечивающий полное удаление газов и доступ воздуха в зону плавки. Для создания окислительных условий плавки электро-

ды должны находиться над ванной, а выкрашивающиеся частички графита сгорать во время падения в ванну. Окислительный режим электроплавки достигается путем подачи шихты под электроды, при этом наружная их сторона остается открытой. Охлажденный блок раскалывают, дробят на фракции 1–0, 1–4, 1–8 и 1–10 мм, которые применяют для изготовления формованных и неформованных периклазохромитовых огнеупоров.

Для получения плавленого бадделеита применяют порошкообразный бадделеит марки ПБ2 и мел, молотый до размера частиц не более 1 мм. Химический состав бадделеита, %: $ZrO_2 + HfO_2$ 97,6–98,6, SiO_2 0,45–0,66, Fe_2O_3 0,15–0,20, CaO + MgO 0,48–1,0. Бадделеит и мел смешивают в смесителе в соотношении 94,29 % бадделеита и 5,80–5,85 % мела (по CaO). Шихту плавят в дуговой печи типа ОКБ-955Н, сочетая одновременно процесс плавления ZrO_2 и стабилизации его в кубической модификации. Блок после плавки имеет темную окраску вследствие частичного восстановления ZrO_2 и нарушения его стехиометрии. Окислительным обжигом в туннельной печи при 1500 °С восстанавливают стехиометрию ZrO_2.

В плавленом блоке выделяют 3 зоны: центральную рыхлую, пустоты в которой образовались за счет усадочных явлений при кристаллизации расплава; плотную открытой пористостью менее 3 % (кажущейся плотностью 5,5 г/см^3) и корку непроплавленного материала открытой пористостью около 40 %. Охлажденный блок подвергают технологической переработке, аналогичной плавленому периклазу. Плотная зона плавленого ZrO_2 имеет следующий химический состав, %: $ZrO_2 + HfO_2$ 91,00–95,00, SiO_2 0,4–0,5, Al_2O_3 0,1–0,3, Fe_2O_3 0,10–0,60, CaO 4,0–6,5, MgO 0,2–0,1.

Плавленый форстерит получают путем плавки в дуговой печи дунита или смесей дунита и периклазового порошка с дополнительной присадкой графита в количестве 5 %. При плавке дунита в условиях восстановительной среды до температуры 1900 °С происходит его обогащение за счет удаления из зоны расплава оксидов железа, хрома, марганца. При более высоких температурах происходит разложение форстерита с образованием в присутствии углерода в конечном результате карбида кремния по следующим реакциям:

$$[(Mg, Fe)_2SiO_4] + [C] \xrightarrow{600\text{–}800\ ^\circ C} [Mg_2SiO_4 + Fe_2SiO_4] + [CO]\uparrow,$$

$$[Mg_2SiO_4 + Fe_2SiO_4] + [C] \xrightarrow{600\text{–}800\ ^\circ C} [Mg_2SiO_4 + Fe + SiO_2] + [CO]\uparrow,$$

$$[Mg_2SiO_4 + Fe + SiO_2] + [C] \xrightarrow{600\text{–}800\ ^\circ C} [Mg_2SiO_4 + Fe + FeSi] + [CO]\uparrow,$$

$$[Mg_2SiO_4 + Fe + FeSi] + [C] \xrightarrow{>1900\ ^\circ C} [FeSi + SiC] + MgO]\uparrow + [CO]\uparrow.$$

Плавленые блоки форстерита имеют зональное строение, обусловленное неоднородностью свойств, плотности, макро- и микроструктуры. Зона концентрации ферросплава занимает 10 % объема блока. В нижней части зоны концентрируется 6–8 % ферросплава, который выделяется в виде чистых шаровидных включений. Ферросплав легко отделяют при разделке и последующей магнитной сепарации. Открытая пористость плавленого блока составляет около 2,6 %, а химический состав после удаления ферросилиция следующий, %: MgO 56,0, SiO_2 43,0, Fe_2O_3 0,55, CaO 0,42, Al_2O_3 0,08, $\Delta m_{прк}$=0,3 при соотношении MgO / SiO_2 = 1,3.

Кварцевое стекло получают плавлением чистых разновидностей кварца – горного хрусталя, жильного кварца или кварцевых песков. Среди кремнеземистых материалов кварцевое стекло занимает особое место. Оно обладает рядом ценных физико-химических свойств: термостойкостью, огнеупорностью, химической и радиационной стойкостью и др. Существующие методы изготовления изделий из кварцевого стекла заметно отличаются от способов, обычно принятых в технологии стекла. Это обусловлено высокой вязкостью расплава кремнезема при температурах, превышающих 2000 °С, и повышенной летучестью паров.

В зависимости от исходного сырья и технологии плавки изготавливают непрозрачное или прозрачное кварцевое стекло. Непрозрачное кварцевое стекло получают плавлением кварцевых песков. Непрозрачность обусловлена наличием в массе стекла большого числа мелких газовых пузырей размерами от 0,003 до 0,3 мм, рассеивающих свет, концентрация которых составляет 0,2–0,4 %. Непрозрачный плавленый кварц (кварцевое стекло) получают в электрических печах сопротивления ПС-75 полунепрерывного действия. Характеристика печи приведена ниже:

Габаритные размеры, м:	
печи без трансформатора	1,8×1,7×5,2
плавленого блока	1,3×1,0×0,4
Масса плавленого блока, кг	1000
Длительность плавки, ч	17
Установочная мощность, кВ·А	80
Удельный расход на 1 кг товарного продукта:	
сырья, кг	1,8
электроэнергии, кВт·ч	1,5

Исходным сырьем служат кварцевые пески с содержанием 99,6–99,8 % SiO_2. Фазовый состав кварцевого стекла определяется суммарным содержанием оксидов натрия, магния, алюминия, титана и других и их соотношением. Выплавленные в электропечах блоки покрыты коркой непроплава из кристобалита и спекшегося кварцевого песка, так называемой шубой. Толщина непроплава на поверхности блока достигает 20 мм и составляет около 10 % его массы. Удаление непроплава осуществляют либо вручную, либо механическим путем с помощью плазмы или резки на станках.

Прозрачное кварцевое стекло плавят из горного хрусталя, оно содержит меньшее число пузырей и является более прозрачным. Для изготовления кварцевого стекла оптического качества с минимальным числом пузырей в конце плавки в печь подают азот под давлением $1\cdot10^6$–$2,5\cdot10^6$ Па, не взаимодействующий с графитовыми или молибденовыми электродами печи. Для изготовления огнеупорных изделий из плавленого кварца применяют непрозрачное кварцевое стекло. Плотность непрозрачного кварцевого стекла колеблется в пределах от 2,02 до 2,08 г/см^3.

1.8. Компоновка оборудования огнеупорных заводов

Существующие схемы смесительно-прессовых отделений огнеупорных заводов скомпонованы по так называемой вертикальной схеме (рис. 1.56) и рассчитаны, как правило, на изготовление изделий из двух-трех составляющих. На один смеситель приходится максимально 4 бункера. Дальнейшее повышение числа бункеров требует увеличения ширины пролета высотной части здания.

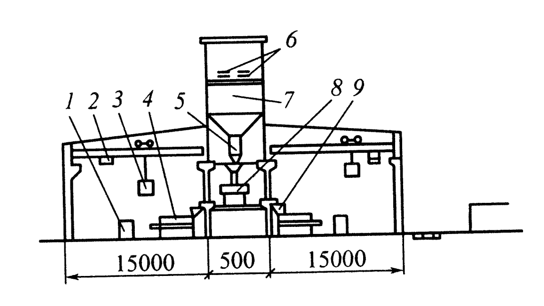


Рис. 1.56. Схемы размещения смесительно-прессового оборудования:

1 – поддон с изделиями; *2* – кран; *3* – саморазгружающийся кюбель; *4* – пресс; *5* – дозатор; *6* – ленточные конвейеры; *7* – бункера; *8* – смеситель; *9* – бункер пресса

Вертикальная схема, имея некоторые достоинства, обладает рядом существенных недостатков. Схемы такого типа являются жесткими. Жесткая технологическая схема производства огнеупоров предопределяет многоэтажность промышленных зданий высотой до 36 м. При необходимости выпуска широкого ассортимента изделий требуется создавать сложную и дорогостоящую систему автоматизации. Замена оборудования во многих случаях бывает невозможна без усиления и изменения конструкции зданий. Жесткая связь между основными агрегатами (дозатор – смеситель – пресс) не позволяет изменять технологию производства огнеупоров. В зонах пересыпания мелкозернистых и дисперсных порошков выделяется большое количество пыли. Для очистки воздуха и помещений от пыли созданы сложные и дорогостоящие аспирационные системы.

Транспорт сырца на участке пресс – печь является одной из сложных технологических операций. Многорядовая садка различных изделий не позволяет полностью механизировать ручные операции основного производства. На различных огнеупорных заводах транспорт сырца решен по-своему в зависимости от взаимного расположения прессов и туннельной печи. При удаленном расположении печи применяют схему пресс – транспорт – печная вагонетка – печь, при непосредственной близости печи – схему пресс – печная вагонетка – печь. Обе схемы предусматривают механизированную укладку сырца на печную вагонетку в штабели по специальной схеме (карте садки). Схемы нельзя считать окончательно отработанными, так как они не обладают требуемой гибкостью и жестко запрограммированы на определенные технологические операции.

Многие перечисленные недостатки отсутствуют в горизонтальной компоновке смесительно-прессового оборудования, состоящей из отдельных, непосредственно не связанных между собой транспортными машинами технологических узлов. Основу такой схемы составляют туннельно-кольцевой сушильно-печной агрегат с низкой (2–3 ряда) садкой изделий и краново-контейнерный способ транспортирования зернистых и пылящих материалов. К р а н о в о - к о н т е й н е р н ы й с п о с о б транспортирования молотых материалов от помольного передела к смесительно-прессовому обладает гибкостью в подаче определенного состава масс для прессования. Элементы гибкости сохраняются при смене технологий и, главное, решается схема пресс – печь без каких-либо промежуточных агрегатов и машин. Применение т у н н е л ь н о - к о л ь ц е в ы х с у ш и л ь н о - п е ч н ы х а г р е г а т о в с низкой садкой позволяет полностью механизировать и автоматизировать погрузку изделий в печь и их съем, внедрить скоростной режим обжига изделий (8–10 ч) вместо существующего (~80 ч), осуществить поштучный контроль качества (по плотности и размерам) обожженных изделий, повысить производительность труда и др. Горизонтальная схема имеет более широкие возможности по применению программируемых манипуляторов, роботов и других механизмов в технологическом процессе.

Для проектирования, кроме производительности, необходимо знать множество других параметров: количество материалов, условия поставки (цистерны, биг-бэг), уровень автоматизации (автоматическая или ручная подача и т. д.). Например, для приготовления огнеупорного бетона используются следующие основные группы материалов: заполнители для получения плотного бетона различных фракции (боксит, электрокорунд, глинозем, периклазовый порошок, шамот, карбид кремния, спеченные высокоглиноземистые материалы, шпинель, глина и др.); заполнители для производства легковесного огнеупорного бетона различных фракций (сферический корунд, легковесный шамот, керамическое волокно, перлит, вермикулит и др.); цементы (глиноземистый, высокоглиноземистый, периклазовый); добавки, количество которых в составе шихты невелико и составляет в ряде случаев менее 100 г/т (100 ppm). Добавки вводятся часто вручную (ускорители и замедлители схватывания цемента; углеродистые материалы; металлические тонкодисперсные кремний, алюминий; стальное волокно; разжижители и другие компоненты), которые предварительно взвешивают на настольных весах.

При проектировании отделений с ограниченной (малой) производительностью применяют схемы со сменными контейнерами, с большой производительностью – стационарными бункерами. Для производительности 10 т/ч достаточно четырех сменных контейнеров для крупных фракций (>2 мм) и четырех сменных контейнеров для мелких фракций, включая цемент. Небольшие добавки компонентов загружают вручную. Схема такого отделения показана на рис. 1.57.

Преимущество схемы, показанной на рис. 1.57, заключается в минимальных капитальных вложениях, возможности использования большого количества исходных материалов, гибкости в смене технологии за короткий промежуток времени, возможности перехода на другие материалы. К недостаткам относятся небольшая вместимость контейнеров, ручная загрузка и смена контейнеров. Стандартные сменные контейнеры объемом до 2,5 м^3 перемещаются при помощи погрузчика или крана.

Высокая точность дозирования достигается применением грубого и точного дозирования и применением быстродействующих пневма-

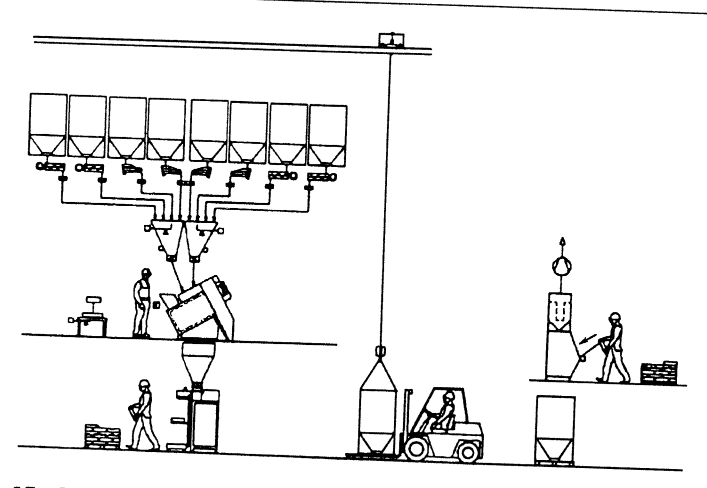


Рис. 1.57. Схема смесительного отделения со сменными контейнерами

тических клапанов, закрывающих выходные отверстия дозаторов. Высокая точность дозирования достигается использованием регулируемых по частоте приводов. Дозированные материалы взвешиваются с помощью электронно-механических весов и подаются в приемную воронку смесителя.

При проектировании отделений (заводов) большой производительности проектируют стационарные бункера-накопители для складирования исходных материалов. Недостатками таких схем являются большие капитальные вложения и занимаемые площади, возможность смены исходных материалов только после опорожнения бункера. Бункер-накопитель имеет объем до 35 м³ и заполняется чаще всего крановым подъемником.

В зависимости от имеющейся площади технологическая схема расположения оборудования может быть спроектирована как линейная (горизонтальная), башенного типа (вертикальная) или комбинированная. Схема расположения оборудования вертикального типа (рис. 1.58) имеет небольшую площадь здания. Преимущество такой схемы заключается в том, что материалы поднимаются вверх лишь один раз, а затем подаются по назначению под действием силы тяжести.

Отделения (цехи) с линейной установкой оборудования требуют больших площадей, но имеют небольшую высоту конструкций и в дальнейшем имеется возможность их расширения, хотя исходные

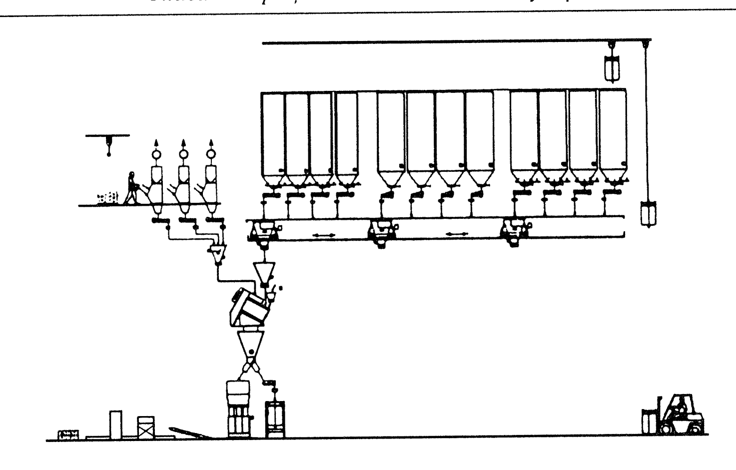


Рис. 1.58. Схема смесительного отделения вертикального типа

материалы при этом поднимаются несколько раз. Линейные установки предпочтительны, когда требуется установить большое число бункеров. Схема такого отделения показана на рис. 1.59. В этих схемах используют передвижные электронно-механические весы, которые кроме взвешивания обеспечивают транспортировку материала.

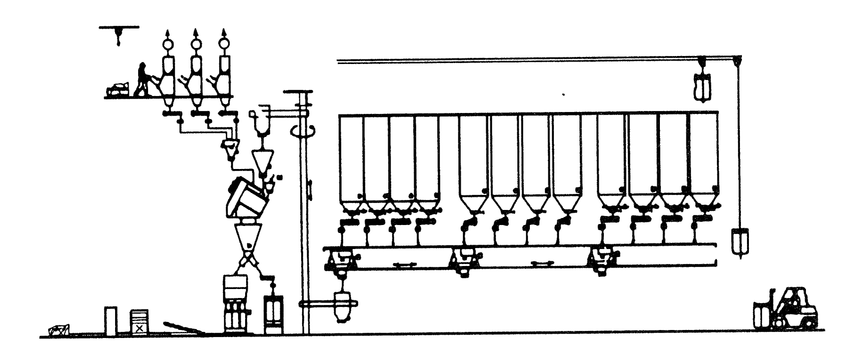


Рис. 1.59. Схема смесительного отделения горизонтального типа

Системы управления установками дозирования, взвешивания и смешения проектируются из расчета обеспечения взаимосвязи различных уровней оборудования друг с другом, чтобы обеспечить надежность и воспроизводимость технологических операций.

1.9. Защита окружающей среды

Основным направлением, обеспечивающим охрану природы в условиях научно-технического прогресса, является создание малоотходных и безотходных производств путем разработки новых процессов получения огнеупорных материалов без образования отходов; создания бессточных технологических производств на основе очистки сточных вод; разработки и внедрения системы переработки отходов производства, которые могут рассматриваться как вторичные огнеупорные ресурсы (огнеупорный лом металлургического производства, продукты утилизации и др.).

В огнеупорной промышленности перерабатывают большое количество разнообразных сырьевых материалов (глин, кварцитов, магнезитов и т. п.), часть которых в процессе производства неизбежно попадает в отходы, направляемые в отвалы, в помещения цехов и окружающую среду. Кроме того, огнеупорные заводы загрязняют окружающую среду пылью, отходящими газами, содержащими CO_2, NO_x, SO_2, соединениями фтора, а также сточными водами, в которых находятся взвешенные частицы твердого вещества, отработанное масло и др. Централизованная подготовка порошков снижает запыленность производственных помещений и окружающей среды. Концентрации указанных веществ как в воздухе, так и в сточных водах не должны превышать предельно допустимые нормы. Различают ПДК – предельно допустимую концентрацию вредного вещества в воздухе рабочей зоны, населенных мест, в водоеме и др. Например, для пыли ПДК в воздухе рабочей зоны не более 0,5 мг/м^3, для фтористого кремния – не более 0,12 мг/м^3.

Очистка отходящих газов. При производстве огнеупорных материалов в помещения и окружающую среду попадает высокодисперсная пыль. Отходящие газы из печей являются запыленными из-за уноса обжигаемого материала из печи. Например, при обжиге хромитопериклазовых изделий в туннельных печах содержание пыли в отходящих газах составляет 110–150, Cr_2O_3 5–7, NO_x 20–35, CO 100–125, SO_2 25–40, SO_3 30–70 мг/м^3. Пыль мелкодисперсная с размерами частиц от 0,05 до 1 мкм.

Для снижения запыленности воздуха совершенствуют технологию приготовления шихты, герметизируют все технологические аппараты и узлы пересыпки огнеупорных материалов, увлажняют шихту водой и применяют очистку отходящих газов. Очистку отходящих и аспирационных газов ведут по схеме: циклон → мультициклон → электрофильтр → вентилятор → атмосфера. В зависимости от технологических условий схему корректируют в сторону усложнения или упрощения. Циклоны используют для очистки от пыли с размерами частиц 5–6 мкм; более мелкие частицы поступают в тканевые фильтры или электрофильтры, которые способны улавливать частицы размером до 0,01 мкм. В оптимальных условиях степень очистки достигает более 99 %. В некоторых случаях применяют мокрую очистку отходящих газов жидкостью, которая захватывает твердые частицы и удаляет их из потока. При выборе очистных систем учитывают параметры газового потока, пылевую нагрузку, дисперсность пыли, физико-химические свойства пыли и экономические факторы (стоимость оборудования, затраты на монтаж и эксплуатацию и др.).

Применение углеродосодержащих связок в виде каменноугольной смолы, пека, синтетической смолы и других органических соединений в футеровке ковшей, конвертеров и других агрегатов явилось причиной выделения токсичных и опасных для здоровья компонентов, загрязняющих окружающую среду. При термообработке пека выделяются полиароматические углеводороды, ПДК которых в рабочей зоне составляет, мг/м^3: нафталин 20, 1-метилнафталин 20, 2-метилнафталин 20, ацетанафтен 10, флуорен 0,8, пирен 0,03, бензопирен 0,00015. Синтетические смолы при сушке и термообработке оксидно-углеродистых огнеупоров, кроме того, выделяют фенол.

Снижение концентрации вредных выбросов достигается применением синтетических малофенольных или бесфенольных смол и нейтрализацией вредных выбросов путем их дожигания в специальных установках. Эффективность дожигания наиболее проявляется на низкомолекулярных полиароматических углеводородах (нафталин, антрацен и др.). Полная нейтрализация вредных газов достигается дожиганием газовых выбросов при температуре 1500 °С и выше в специальной камере.

Очистка сточных вод. Огнеупорные предприятия, как правило, имеют раздельные системы оборотного водоснабжения по «чистому» и «грязному» циклам. Чистые оборотные циклы служат для потребителей, использующих воду на охлаждение оборудования, в процессе которого вода не загрязняется. Чистый оборотный цикл работает по схеме: нагретая вода → охлаждение на градирне → потребитель. В грязные оборотные циклы поступают стоки после мокрой очистки воздуха, мокрой уборки помещений и промывки технологического оборудования. Схема очистки грязного цикла: емкость → накопитель стоков → коагулирующие смесители → отстойник (очистка от шлама) → фильтры (очистка от масел и нефтепродуктов) → песчаные фильтры → сборный резервуар → потребитель.

Для удаления из вод взвешенных веществ применяют механические методы: отстаивание, фильтрование, осадку и др. Мелкодисперсные и коллоидные примеси удаляют с помощью коагулянтов и флокулянтов. Удаление трудноосаждаемых частиц производят с помощью фильтров с сетчатыми элементами или зернистым слоем. В качестве фильтрующего материала применяют кварцевый песок, дробленый гравий, коксовую мелочь, торф и т. д. Для удаления мелких твердых частиц используют также процесс флотации. Образующиеся осадки уплотняют, обезвоживают и отправляют в отвал или на переработку. Обезвоживание проводят с помощью вакуум-фильтров, которые снижают влажность осадка с 86–88 до 59–58 %.

Глава 2

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА ОГНЕУПОРОВ, ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КОРРОДИЕНТАМИ

2.1. Огнеупорность

Огнеупорностью называют свойство материала противостоять в определенных условиях, не расплавляясь, воздействию на него высоких температур. В огнеупорных материалах при достаточно высоких температурах образуется расплав (жидкость). По мере увеличения количества расплава и снижения его вязкости материал теряет связность и при определенной температуре деформируется. Количество расплава и его вязкость, определяющие возможную деформацию материала или его растекание, зависят от многих причин: химического и минерального составов материала, крупности частиц, температуры и скорости нагревания образца, его формы и размеров. Поэтому огнеупорность является не физической константой материала, а технической, которая сохраняет свое значение при соблюдении ряда условий при ее определении.

Огнеупорность определяют в постоянных условиях, установленных стандартом. Образец изготовляют в виде трехгранной усеченной пирамиды высотой 30 мм с нижним основанием 8 и верхним 2 мм. Материалом служит порошок, полностью проходящий через сетку с 900 отв/см^2. Известны два метода определения огнеупорности в пределах 1580–2000 °C – метод пирометрических конусов и инструментальный. Метод пирометрических конусов заключается в сравнении температур падения конусов, изготовленных из испытуемого материала, и пирометрических конусов. Инструментальный метод заключается в измерении температуры падения конусов, изготовленных из испытуемого материала, с помощью термометрических преобразователей и пирометров излучения.

Для определения огнеупорности методом пирометрических конусов используют электрическую криптоловую печь. Огнеупорность характеризуется той температурой, при которой образец, деформируясь при нагревании, верхним основанием касается подставки, на которой он установлен. Эту температуру определяют стандартным пироскопом, устанавливаемым вместе с испытуемым. Вязкость материала, соответствующая этому моменту, колеблется в пределах $1 \cdot 10^2$–$1 \cdot 10^3$ Па·с.

Стандартные пироскопы (ПК) представляют собой усеченные пирамидки таких же размеров, изготовленные из материала известного химического состава, подобранного таким образом, чтобы, деформируясь в стандартных условиях нагревания, они касались своей вершиной основания подставки при температуре, обозначенной на них. Температура падения пироскопа (огнеупорность) выражается его номером, умноженным на 10. Например, ПК № 165 соответствует температуре 165·10 = 1650 °С. Выражение огнеупорности в пироскопах (конусах) принято во всех странах. Однако значение пироскопов в различных национальных стандартах неодинаково.

Процесс размягчения и деформации огнеупорного материала является сложным и складывается из процессов плавления отдельных компонентов огнеупора и их взаимодействия между собой. Эти процессы протекают во времени, поэтому скорость повышения температуры при установлении огнеупорности должна быть строго определенной, оговоренной в стандарте. Если эта скорость больше предусмотренной стандартом, то огнеупорность возрастает, при замедлении подъема температуры она снижается. При сравнении огнеупорности шамотных изделий со стандартными пироскопами незначительные отклонения от установленного режима повышения температуры при опыте менее существенны, так как они в равной степени влияют на температуру падения обоих пироскопов. Этим отчасти корректируется ошибка режима повышения температуры. При существенном различии в химическом составе испытуемого огнеупора и пироскопа этого может не быть.

При определении огнеупорности с применением пирометров излучения на подставку с образцами устанавливают модель черного тела, которая представляет собой корундовый чехол внутренним диаметром 10–12 и длиной 50–60 мм, изготовленный из корундовой керамики с содержанием Al_2O_3 не менее 99 %. При определении огнеупорности с помощью термопреобразователя (термопары) в механизме печи термопреобразователь закрепляют так, чтобы была возможность его подключения к измерительным приборам. Рабочий спай термопары должен находиться на середине высоты конусов.

При стандартных условиях испытания огнеупорность зависит только от химического и отчасти минерального составов. Огнеупорность характеризует чистоту сырья, использованного для производства огнеупорных изделий. Если огнеупорность определять по нагреву пирамидок, выпиленных из изделий с сохранением их структуры, то ее величина будет зависеть от структуры изделий и технологических факторов (степени обжига, зернового состава шихты и др.). Изделия

из тонкозернистой шихты будут менее огнеупорными, чем такие же, но изготовленные из более грубозернистого материала.

Однако определение огнеупорности на образцах, выпиленных из изделий, усложняется процессом выпиливания пирамидок, а так как огнеупорность не характеризует строительной прочности огнеупорных изделий в условиях службы, то ее определение на выпиленных пирамидках не имеет практического значения. В некоторых случаях, когда материал в значительных количествах содержит оксиды железа, огнеупорность зависит от газовой атмосферы в печи; например, у шамотных огнеупоров в восстановительной среде огнеупорность будет ниже.

Из изложенного следует, что огнеупорность даже у чистых кристаллических веществ отличается от температуры их плавления (точек плавления); обычно значения огнеупорности выше значений точек плавления.

2.2. Макроструктура (текстура) огнеупорных изделий

Макроструктура огнеупоров характеризуется твердой частью и порами. Твердая часть огнеупорных изделий массового назначения, полученных полусухим прессованием, имеет зернистое строение. Крупные зерна называют заполнителем, а более мелкие – связкой. Плавлено-литые и сильно спеченные изделия, получаемые шликерным литьем, при визуальном наблюдении имеют сплошное монолитное строение.

Поры являются неотъемлемой частью огнеупоров в обоих типах структур. Они оказывают как отрицательное, так и положительное влияние на свойства. Макроструктура характеризуется газопроницаемостью, пористостью, удельной поверхностью и другими показателями. Макроструктуру называют также текстурой огнеупоров.

2.2.1. Газопроницаемость

Газопроницаемость есть свойство пористых огнеупорных материалов пропускать газ при перепаде давления. Газопроницаемость зависит от размера пор и их структуры, поэтому ее используют при оценке равномерности структуры. Наибольшая газопроницаемость соответствует размеру пор 20–100 мкм. Область пор этого класса охватывает почти все проницаемые поры.

При выводе уравнения газопроницаемости пористость огнеупора представляют в виде параллельных цилиндрических каналов одинакового сечения, идущих параллельно направлению проницаемости газа. При таком упрощенном представлении скорость протекания газа выражается уравнением Пуазейля

$$Q = \pi r^4 NS(p_1 - p_2)/(8\eta l), \quad (2.1)$$

где Q – количество газа, прошедшего через образец в единицу времени; r – радиус пор; S – площадь сечения образца; N – число каналов на 1 м^2; p_1 – давление газа на входе в канал; p_2 – давление газа на выходе из канала, $(p_1 - p_2) = \Delta p$; l – длина канала, м; η – динамическая вязкость газа. В формуле (2.1) член $\pi r^4/8$ зависит от количества и размера пор, его можно представить в виде

$$K = r^2 П/8, \quad (2.2)$$

где K – коэффициент газопроницаемости; $П$ – открытая пористость в долях единицы.

Определить K непосредственно по формуле (2.2) не представляется возможным, так как величина r непосредственно опытом не определяется. Поэтому коэффициент газопроницаемости выводят из уравнения Пуазейля.

В системе СИ коэффициент газопроницаемости выражается в квадратных метрах. Он соответствует величине газопроницаемости, получаемой при прохождении в 1 с при 20 °С и нормальном давлении через образец с поперечным сечением 1 м^2 длиной 1 м газа объемом 1 м^3 вязкостью 1 Па·с при перепаде давления Δp = 1 Па. Практической единицей служит микрон в квадрате. Коэффициент K, мкм^2, при $\Delta p < 2$ кПа вычисляют по формуле

$$K_{20} = 18\cdot 10^2 \frac{HQ}{A\Delta p}, \quad (2.3)$$

где H – высота образца (глубина проницания); Q – расход воздуха, проходящего через образец; A – площадь сечения; Δp – перепад давления между входом в образец и выходом; $18\cdot 10^2$ – коэффициент, полученный пересчетом квадратных сантиметров на квадратные микроны (10^8), умноженный на вязкость воздуха при 20 °С ($1{,}808\cdot 10^{-5}$), т. е. $18\cdot 10^2 - 10^8 \cdot 1{,}808\cdot 10^{-5}$.

При $\Delta p > 2$ кПа результат, полученный по формуле (2.3), умножают на величину $2\cdot(p + \Delta p)/(2p + \Delta p)$. При отнесении газопроницаемости к 0 °С расчет ведут по формуле

$$K = 9{,}87 \cdot 10^2 \frac{HQ\eta_0(p + \Delta p)}{A\Delta p(1 + \alpha_V t)}, \quad (2.4)$$

где a_V – объемно-температурный коэффициент воздуха, равный $3{,}67\cdot 10^{-3}$ °С$^{-1}$; h_0 – вязкость воздуха при 0 °С и нормальном давлении, равная $1{,}71\cdot 10^{-5}$ Па·с; t – температура воздуха.

Газопроницаемость K_t огнеупоров при высоких температурах рассчитывают по формуле

$$K_t = K_{20}\eta_{20}/\eta_t,$$

где K_{20} – коэффициент газопроницаемости, найденный по формуле (2.3); η_0/η_t – отношение вязкости газа при комнатной температуре к вязкости при данной температуре.

Газопроницаемость определяют по воздуху. Поскольку вязкость азота, кислорода, углекислого и доменного газов близка к вязкости воздуха, то газопроницаемость огнеупоров этими газами и их смесями принимают равной коэффициенту газопроницаемости огнеупоров по воздуху. Используя формулу $K = r^2 П/8$, можно по данным газопроницаемости определить размер пор в огнеупоре $r_{эф}$; $r_{эф} = 28{,}2\sqrt{K_{20}/П}$.

Вязкость газов с повышением температуры увеличивается. Коэффициент газопроницаемости огнеупора при 1000 °С почти в два раза меньше, чем при 20 °С. Средние значения коэффициента газопроницаемости K_{20} промышленных шамотных изделий составляют 0,2–1,0, динасовых 0,1–1,2 периклазовых 0,6–1,2, хромитопериклазовых 0,8–2,5.

Характер движения газов в огнеупоре зависит от размера пор и свойств флюида. Различают следующие режимы течения: Пуазейля, при котором скорость течения контролируется вязкостью газа; Кнудсена (или молекулярный), при котором общая скорость газа определяется законами объемной диффузии; Фольмера, при котором перенос газа происходит по механизму поверхностной диффузии. Характер движения газов в порах определяется критерием Кнудсена $K_{Кн}$:

$$K_{Кн} = \frac{\text{Длина свободного пробега молекул}}{\text{Радиус пор}}.$$

В стандартных условиях длина свободного пробега молекул воздуха равна 10^{-8} см. Влияние размера пор на режим течения

Режим течения	Пуазейля	Кнудсена	Фольмера
$K_{Кн}$	10^{-2}	1,0	10
$r_{пор}$	>1	<0,01	<0,001

2.2.2. Пористость

Большинство огнеупорных материалов пористы. Поры могут занимать от нуля до 90 % общего объема изделий. Большая часть пор в огнеупорных изделиях сообщается между собой, выходит на поверхность и может быть заполнена водой; такие поры считают открытыми. Небольшая часть пор изолирована, недоступна для заполнения водой; эти поры называют закрытыми. В связи с этим различают общую пористость изделий, которую составляют закрытые и открытые поры, и открытую, которую составляют только открытые поры. Поры, которые сами впитывают воду (расплав), находясь в контакте с ней, называют капиллярными. Крупные капиллярные диаметром более 5 мкм выделяют в особую группу так называемых канальных пор. Нижний предел канальных пор 5 мкм принят потому, что металлургические шлаки, реагируя со стенками алюмосиликатных изделий, в поры крупнее 5 мкм практически не проникают. Общая классификация пористости по принципу проницаемости показана на рис. 2.1.

По стандартной классификации огнеупорные изделия в зависимости от величины пористости, %, подразделяются на:

плотные (особоплотные – $П_{отк} \le 3$, высокоплотные – $3 < П_{отк} \le 10$, повышенноплотные – $10 < П_{отк} \le 16$, уплотненные – $16 < П_{отк} \le 20$, среднеплотные – $20 < П_{отк} \le 30$);

теплоизоляционные (низкоплотные – $П_{отк} > 30$, $П_{общ} \le 45$); высокопористые – $45 < П_{общ} \le 75$; ультрапористые – $П_{общ} > 75$).

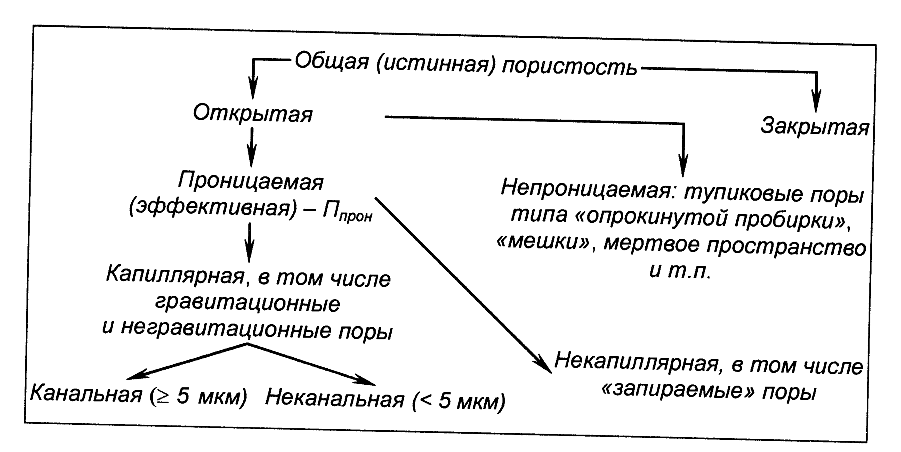


Рис. 2.1. Классификация пористости огнеупорных изделий по принципу проницаемости

Проницаемость вообще зависит не только от размера и геометрии пор, но и от свойств флюида. Пористость огнеупорных изделий обусловливается составом шихт и особенностями технологического процесса: качеством смешения, режимом прессования и обжига.

Открытая пористость определяется объемом жидкости, поглощенной порами при кипячении или вакуумировании. Если насыщение материала производилось водой, то открытую пористость вычисляют по формуле

$$П_{отк} = [(a_2 - a_1)/V]\cdot 100, \qquad (2.5)$$

где $П_{отк}$ – открытая пористость; a_1 – масса абсолютно сухого образца; a_2 – масса того же образца, насыщенного водой; V – объем образца. При этом считается, что вода заходит во все открытые поры крупнее 10^{-5} см.

Объем образца определяют гидростатическим взвешиванием. Отношение массы поглощенной воды к массе образца называют водопоглощением B:

$$B = [(a_2 - a_1)/a_1]\cdot 100. \qquad (2.6)$$

Отношение открытой пористости к водопоглощению равно кажущейся плотности $\rho_{каж}$:

$$\rho_{каж} = П_{отк}/B = a_1/V. \qquad (2.7)$$

Для определения общей пористости необходимо знать плотность материала ρ (массу единицы объема материала в истинно плотном состоянии без пор). Отношение кажущейся плотности материала к его плотности характеризует долю объема, приходящуюся на совершенно плотное тело, не содержащее пор. Иначе говоря, это отношение характеризует степень плотности изделия. Зная степень плотности, легко определить общую пористость $П_{общ}$, так как она соответствует разности объемов пористого и сплошного тела:

$$П_{общ} = 100(1 - \rho_{каж}/\rho). \qquad (2.8)$$

Закрытая пористость $П_з$ определяется как разность между общей и открытой пористостью:

$$П_з = П_{общ} - П_{отк}. \qquad (2.9)$$

Для подробной характеристики пористой структуры применяют следующие показатели: фактор лабиринта $X = П_{общ}/П_{прон}$; фактор структуры $K = X(1 - П_{общ})/(1 - X)$ и коэффициент извилистости пор $b = l/H$, где H – высота образца, l – длина капилляра.

Размер пор колеблется от долей миллиметра до нескольких единиц нанометров. В материалах зернистого строения средний размер пор $d_{пор}$ зависит от размера зерна. Сугубо ориентировочно размер пор принимают в пределах 0,3–0,6, а в плотных изделиях 0,1–0,15 величины размера слагающих зерен. Размер пор в изделиях с монодисперсной структурой, т. е. в таких, у которых на кривых распределения пор имеется один явно выраженный максимум, можно вычислить по газопроницаемости:

$$d_{ср} \approx 56,4\sqrt{K/П}, \quad (2.10)$$

где $d_{ср}$ – средний диаметр пор; K – коэффициент газопроницаемости; $П$ – открытая пористость.

Поскольку, как правило, с ростом пористости увеличивается и размер пор, то в формулу (2.10) при $П \geq 50$ % вводят поправку:

$$d_{ср} \approx \left[П(100–П)\right] \cdot 56,4\sqrt{K/П}. \quad (2.11)$$

Форма пор чрезвычайно сложная. При длительном воздействии высоких температур поры в аморфных изотропных телах стремятся сфероидизироваться, в чисто кристаллических анизотропных – приобретают огранку кристаллов (отрицательные кристаллы).

Распределение пор как по величине, так и по форме в объеме зернистых изделий неравномерно. Крупные и средние поры (структурные поры) сосредоточены между крупными зернами и мелкими, называемыми связкой, а также между мелкими зернами, т. е. в связке. Тонкие, обычно сфероидальные поры располагаются в самих зернах. Ансамбль пор образует поровые каналы, которые упрощенно рассматриваются как цилиндрические трубки постоянного диаметра, располагающиеся параллельно друг другу (цилиндрическая модель). Поровые каналы переменного сечения называют четочными. Поры, образующиеся между собой в трех взаимно перпендикулярных направлениях, называют глобулярными. Особую группу пор составляют поры-трещины, образующиеся в процессе обжига и при службе огнеупоров в различных печах. По Стрелову, поры в огнеупорах по размеру радиуса, мм, классифицируют следующим образом:

Крупные некапиллярные	>1,0
Капилляры I рода:	
гравитационные	–1,0
негравитационные	10^{-4}–$2,4 \cdot 10^{-2}$
Капилляры II рода	10^{-6}–10^{-4}
Тонкие капилляры	$<10^{-6}$

Особенность ультрадисперсных порошков состоит в том, что они склонны к агломерации. Агломерацию оценивают фактором, определяемым соотношением среднего размера агломератов к среднему размеру частиц. Например, порошок состава ZrO_2 + 3 %Y_2O_3 пикнометрической плотностью 5,42 г/см^3 имеет удельную поверхность (по БЭТ) 28,9 м^2/г; тогда размер частиц по формуле $S = 3/(\rho R)$, где S – удельная поверхность, ρ – плотность материала (пикнометрическая), R – радиус пор, составит 38,4 нм. Агломераты имеют средний размер 4,4 мкм, а фактор агломерации равен 115. Выделяются две группы пор: внутри- и межагломерационные и их распределение носит бимодальный характер. Такое распределение пор в дальнейшем отражается на спекании тонких порошков.

2.2.3. Удельная поверхность

Основным параметром, характеризующим границы микрочастиц, является удельная поверхность, равная величине поверхности, приходящейся на единицу массы (объема) измельченного вещества. Различают два вида удельной поверхности пористых и порошковых тел: внешнюю и полную. Под внешней удельной поверхностью подразумевают суммарную поверхность частиц; полная же поверхность состоит из внешней плюс поверхность открытых пор внутри частиц. Удельную поверхность S_g выражают в квадратных сантиметрах (метрах) на 1 г вещества (см^2/г или м^2/г) и на 1 см^3 объема тела S_V (см^2/см^3). Обе величины связаны между собой следующим соотношением:

$$S_V = S_g \rho_{каж}, \quad (2.12)$$

где $\rho_{каж}$ – кажущаяся (объемная) плотность.

Сугубо ориентировочно размер пор в изделиях зернистого строения обычной пористости составляет 0,3–0,6 размера зерен, а для плотных изделий пористостью <20 % – 0,1–0,15 размера зерен. Для монофракционных порошков практически с достаточной точностью внешнюю удельную поверхность определяют по формуле

$$S_g = 6/\rho l, \quad (2.13)$$

где ρ – плотность; l – длина ребра куба (размер частицы порошка).

Внешняя поверхность пор в изделии, если принять цилиндрическую модель пор, будет равна

$$S_V = 2\varepsilon/r, \quad (2.14)$$

где ε – пористость в долях единицы. Подставляя в выражение (2.14) значение размера пор, определенного по формуле (2.10), получим

$$S_V = 7\sqrt{П^3 / K}, \quad (2.15)$$

$$S_{V'} = 7\sqrt{П^3 / K} / \rho_{каж}. \quad (2.16)$$

Расчет основан на моделях цилиндрических пор. Для зернистых монофракционных порошков полная поверхность равна *поверхности одной частицы, умноженной на число частиц* N, т. е. $S_V = 4\pi R^2 N$. Число частиц в единице объема (массы) равно $N = 1/(\frac{4}{3}\pi R^3 \rho)$, где ρ – плотность (кажущаяся) частицы. Тогда полная поверхность всех частиц составит

$$S_V = (4\pi R^2 3)/(4\pi R^3 \rho) = 3/(\rho\ R).$$

С увеличением радиуса частиц на порядок S_V уменьшается тоже на порядок. В коллоидных системах размеры частиц могут колебаться в пределах от 1 до 0,001 мкм, поэтому такие системы характеризуются большими величинами удельной поверхности.

На поверхности микрочастиц, находящихся в жидкой фазе, действуют силы поверхностного натяжения, величина которых связана термодинамически с работой, соответствующей единичной поверхности. Силу поверхностного натяжения можно рассматривать как свободную энергию единицы поверхности (удельную свободную энергию $\bar{G}_S$). Если не учитывать деформацию твердых частиц в жидкости, то общая свободная поверхностная энергия будет равна $G_S = \bar{G}_S S_V$, и при постоянном значении $\bar{G}_S$ с уменьшением радиуса частиц (т. е. с увеличением S_V) G_S будет возрастать.

Отношение площади поверхности S к объему V частицы является важной характеристикой твердого тела и называется фактором дисперсности $f_{дисп} = S/V$. Для шара радиусом r или куба, ребро которого равно $2r$, $f_{дисп} = 4\pi r^2/(4/3\pi r^3) = 3/r$, см$^{-1}$, т. е. фактор дисперсности является гиперболической функцией размера твердого тела. Гиперболическая зависимость свойств твердых тел одного и того же состава от их размера является общей закономерностью.

Обратная величина фактора дисперсности является фактором стабильности твердого тела $f_{стаб} = r/3$ или $f_{стаб} = kr$, где k – коэффициент. Стабильность твердого вещества данного размера тем выше, чем выше температура его плавления $T_{пл}$, и тем ниже, чем больше поверхностное натяжение: $f_{стаб} = (2\Delta S \cdot \Delta T)/(3\sigma)$, где ΔS – изменение энтропии; $\Delta T = T_{пл} - T$; σ – поверхностная энергия (натяжение).

Полную удельную поверхность порошков и изделий определяют адсорбционными методами (БЭТ). Полная удельная поверхность шамотных изделий, определенная методом БЭТ (открытая пористость 23 % и $\rho_{каж}$ = 2,0 г/см³), составляет примерно 0,14 м²/г[1], или 2800 см²/см³. У динасовых изделий (16,6 % и 1,9 г/см³) эти показатели составляют соответственно 0,1 м²/г, или 1900 см²/см³, у периклазовых (22 % и 2,8 г/см³) 0,18 м²/г, или 4240 см²/см³.

2.2.4. Анизотропия текстуры

Анизотропия текстуры огнеупорных изделий возникает главным образом при прессовании вследствие неизометричности частиц шихты. Частицы порошка уже при свободной засыпке располагаются ориентированно, а именно перпендикулярно силе тяжести более широкими и плоскими поверхностями. Прессование еще больше усиливает эту ориентацию. В результате этого протяженность и проницаемость пор получаются большими в направлении, перпендикулярном усилию прессования. При прессовании возникает также анизотропия прочности контакта. Прочность контактов зерен больше в направлении, параллельном усилию прессования. Анизотропия текстуры и прочности обусловливает анизотропию некоторых других свойств изделий, например газопроницаемости, теплопроводности, термического расширения. Наибольшей анизотропией свойств обладают периклазографитовые изделия.

Фактор анизотропии $K_{аниз}$ выражают среднеквадратичным отклонением σ выборочной дисперсии коэффициента водопроницаемости в трех взаимно перпендикулярных направлениях (K_1, K_2, K_3), отнесенным к среднему значению коэффициента водопроницаемости $\bar{K}$:

$$K_{аниз} = \frac{\sigma}{\bar{K}^2} = \pm\sqrt{\frac{(K_1 - \bar{K})^2 + (K_2 - \bar{K})^2 + (K_3 - \bar{K})^2}{1{,}414\bar{K}}}. \quad (2.17)$$

Чем ниже значение фактора (коэффициента вариации), тем меньше степень анизотропии. Для изотропных материалов $K_{аниз}$ = 0.

Схема измерения и график результатов наблюдений изображены на рис. 2.2.

[1] Полная удельная поверхность красного строительного кирпича открытой пористостью 12–34 % составляет 1,5–3,5 м²/г.

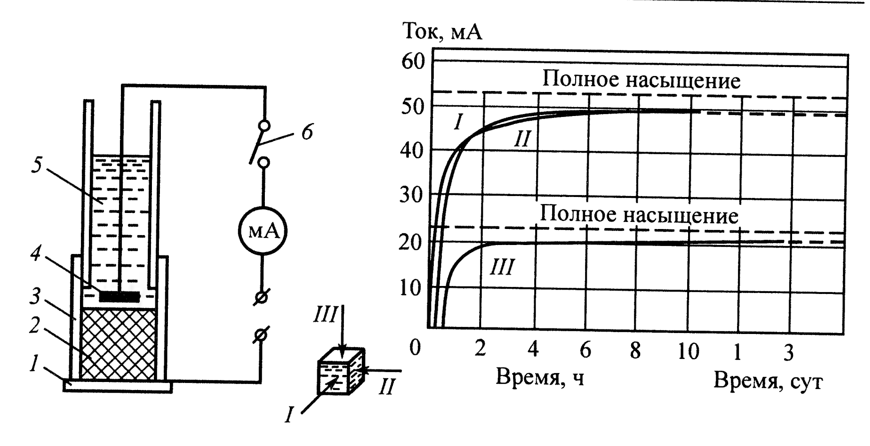


Рис. 2.2. Схема прибора для определения водопроницаемости и график результатов наблюдений:

1 – нижний электрод; *2* – кран; *3* – резина; *4* – верхний электрод; *5* – соляной раствор; *6* – ключ; *I–III* – направления водопроницаемости

2.2.5. Характеристика текстуры

Для характеристики текстуры пористого тела при рассмотрении шлифов или аншлифов под микроскопом (при небольшом увеличении) необходимо выявить, что является непрерывной средой (фазой) – твердое вещество или поры. Непрерывную фазу называют матрицей. Непрерывность не зависит от пористости. Например, установлено, что в легковесных изделиях пористостью 50–80 %, полученных газопенным методом, непрерывной средой является твердое вещество (как стенки сот), а у изделий, полученных методом выгорающих добавок при той же пористости, непрерывной средой служат поры.

На рис. 2.3 показано изменение свойств проводимости (теплопроводности, электрической проводимости и т. п.) от объема пор в случае, когда непрерывной средой является веще-

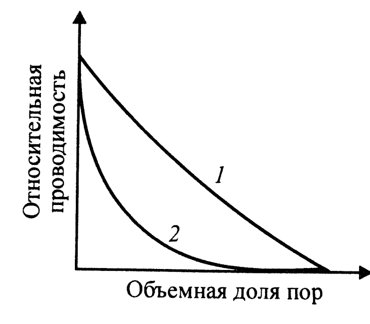


Рис. 2.3. Зависимость проводимости от пористости

ство (кривая *1*) и когда непрерывны поры (кривая *2*). Из рис. 2.3 видно, что при одной и той же пористости свойства проводимости существенно зависят от характера текстуры.

Текстуру можно представить в виде модели из параллельных чередующихся слоев с различными свойствами, например, слой вещества, слой пор. Если поток (тепло, электричество) направлен перпендикулярно слоям, то

$$1/K_{общ} = f_s/K_s + f_p/K_p, \tag{2.18}$$

где K_p и K_s – проводимость слоя пор и слоя вещества; f_p и f_s – объемные доли слоев. Если $K_p << K_s$, то $K_{общ} \approx K_s/f_p$. Когда поток параллелен слоям,

$$K_{общ} = K_s f_s + K_p f_p. \tag{2.19}$$

если $K_p << K_s$, то $K_{общ} \approx K_s f_s$.

Реальные огнеупоры имеют промежуточный характер текстуры. По внешнему виду текстуры характеризуют как сплошные, зернистые, микротрещиноватые, направленные и т. п. На свойства изделий оказывают большое влияние неравномерности текстуры, вызываемые несовершенством технологии, например: перепрессовочные трещины, «прессовой конус», дефекты пластического формования, области «недожога» и т. п. Особый класс составляют изделия с битекстурой, у которых поры заполнены другим веществом (смолой, солями алюминия, хрома и др.).

2.3. Термомеханические (прочностные) свойства

2.3.1. Механическая прочность при обычной температуре

Огнеупоры при обычной температуре характеризуются хрупким разрушением, которое обычно наступает после небольшой упругой (обратимой) деформации и незначительной по величине пластической (необратимой). В пределах упругой деформации к огнеупорам применим закон Гука (1660 г.), согласно которому

$$\sigma/\varepsilon = E,\ \sigma = \varepsilon E, \tag{2.20}$$

где E – модуль упругости; ε – относительная деформация; σ – напряжение.

Напряжение, при котором происходит разрушение, обозначается P_b (предел прочности). Из рис. 2.4 следует, что $E = \mathrm{tg}\alpha$ и $\varepsilon = P/E$,

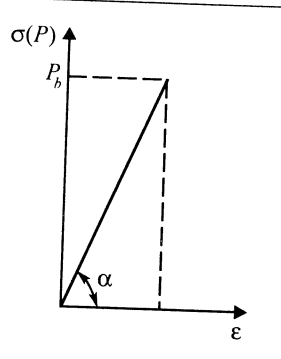


Рис. 2.4. Закон Гука

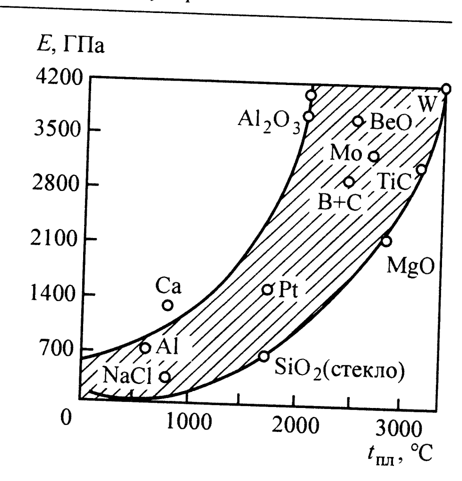


Рис. 2.5. Соотношение между модулем упругости и температурой плавления различных материалов

а площадь, заключенная между графиком и осью абсцисс (площадь треугольника), соответствует энергии разрушения материала $P_b\varepsilon/2 = P_b^2/(2E)$.

Прочность огнеупоров описывается законом Гука только в сравнительно узких пределах деформации: от 0 до 1 %. Это область линейной упругой деформации. Но материалы не теряют строительной прочности и после достижения крайнего значения упругой деформации – в области нелинейной деформации. Прочность материала при этом изучается механикой разрушения, теорией пластичности, теорией релаксации и др. Упругая деформация связана с увеличением расстояний между атомами вещества при приложении нагрузки и зависит от энергии кристаллической решетки. Эта связь выражается зависимостью модуля упругости от температуры плавления (рис. 2.5).

Теоретическая прочность $\sigma_т$, подсчитанная по силе межатомной связи кристаллических оксидов и оксидных стекол, составляет 10^4 МПа. Модуль упругости этих материалов равен примерно 10^5 МПа, таким образом, $\sigma_т \approx E/10$. Модуль упругости двухфазных материалов $E_{1,2}$ при близости коэффициентов Пуассона у фаз является аддитивным E_1, E_2:

$$E_{1,2} = E_1V_1 + E_2V_2, \tag{2.21}$$

где V_1 V_2 – объемные доли фаз.

Зависимость E от общей пористости выражается формулой

$$E_п = E_0(1 - 1{,}9П - 0{,}9П^2), \tag{2.22}$$

где $E_п$ и E_0 – модуль пористого и абсолютно плотного материала; $П$ – общая пористость в долях единицы.

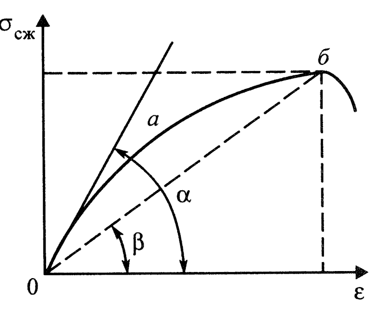


Рис. 2.6. Схематическое изображение деформации огнеупоров:

а – кривая деформации; *б* – точка разрушения: $\sigma_{сж}$ – предел прочности при сжатии; ε – деформация

С повышением температуры модуль упругости незначительно снижается и лишь при высоких температурах достаточно резко.

У огнеупоров обычно наблюдается отклонение от линейной зависимости $\sigma = f(\varepsilon)$, не связанное с энергией решетки, а зависящее от структуры материала. Поэтому у огнеупоров определяют два модуля: касательный $\sigma = \mathrm{tg}\,\alpha$ (рис. 2.6) и секущий $V = \mathrm{tg}\,\beta$, называемый также модулем деформации. Модуль деформации соответствует наклону прямой, соединяющей нулевую точку и точку разрушения на диаграмме напряжение–деформация. Чем меньше V, тем легче деформируется материал перед разрушением и тем меньше склонность материала к образованию трещин в службе и скалыванию. Модуль деформации не имеет физического смысла и зависит от условий испытания, но отношение E/V может служить показателем структуры. Если $\lim(E/V) \to 0$, структура стремится к однородности. У обожженных периклазовых изделий $E/V = 2{,}2 \div 3{,}0$, у периклазохромитовых $E/V = 3 \div 15$. Модули упругости при разных видах деформации (например, при сжатии, изгибе, растяжении) имеют неодинаковые значения. Иногда используют средний модуль нормальной упругости $E_{ср} = (E_{рст} + E_{сж})/2$.

Упругость материалов при сдвиге характеризуется модулем сдвига $G_{сдв}$ – модулем упругости II рода. Для большинства огнеупоров отношение $E/G = 1{,}3 \div 1{,}4$, что близко к значениям соотношений модулей упругого кристаллического тела $E/G = 2(1 - \mu)$, где μ – коэффициент Пуассона. Отношение E/G служит также показателем хрупкости. Увеличение E/G соответствует повышению пластичности и уменьшению хрупкости.

Механическая прочность огнеупорных изделий при обычной температуре характеризуется пределом прочности при сжатии $\sigma_{сж}$: у обычных изделий $\sigma_{сж}$ составляет 20–50 МПа, у плотных 50–100 МПа. Предел прочности при сжатии характеризует устойчивость огнеупоров в стеновой кладке. Прочность огнеупоров при деформациях изгиба $\sigma_{изг}$ и растяжения $\sigma_{рст}$ находятся в следующей сугубо ориентировочной зависимости от предела прочности при сжатии: $\sigma_{изг} \approx (0{,}3–0{,}2)\sigma_{сж}$, $\sigma_{рст} \approx (0{,}16–0{,}12)\sigma_{сж}$. Предел прочности при изгибе характеризует ус-

тойчивость огнеупоров в кладке сводов, кольцевой кладке и в других видах криволинейной кладки. Следует иметь в виду, что прделы прочности при сжатии и изгибе часто бывают несимбатны.

2.3.2. Теория Гриффитса

Разница между теоретической и практической прочностью, по Гриффитсу, заключается в том, что в реальных телах имеются многочисленные трещины (трещины Гриффитса), концентрирующие напряжения на кончике трещины. Напряжение σ_{max} материала на остром конце трещины равно

$$\sigma_{max} = 2\sigma_{ср}\sqrt{l/r}, \tag{2.23}$$

где $\sigma_{ср}$ – среднее напряжение в материале; l – длина трещины (~10^{-4}см); r – радиус кривизны кончика трещины, равный приблизительно межатомному расстоянию 0,1–0,4 нм; $(l/r)^{1/2} \approx 10^2$, т. е. σ_{max} на два порядка больше $\sigma_{ср}$. Таким образом, при сравнительно небольшой величине среднего напряжения в материале на кончике трещины возникает большое локальное напряжение, приводящее к росту трещины (рис. 2.7). Растягивающие напряжения направлены перпендикулярно трещине. Заштрихованная область на рис. 2.7 представляет собой трещину. Цифры на кривых постоянного напряжения показывают, во сколько раз местное напряжение больше среднего.

Теоретический и экспериментальный анализ упругих напряжений показывает, что форма надреза (см. рис. 2.7) влияет на степень концентрации напряжений K_T:

$$K_T = \sigma_{max}/\sigma, \tag{2.24}$$

где σ_{max} – напряжение на кончике трещины; σ – среднее напряжение в материале.

Максимум напряжения имеет место у кончика надреза, и тогда величина K_T при осевом нагружении выразится уравнением

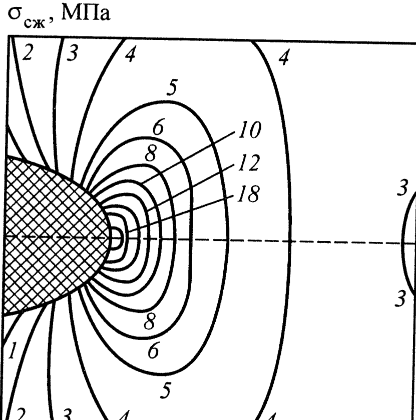


Рис. 2.7. Концентрация напряжений вблизи кончика эллиптической трещины

$$K_T = 1 + 2\sqrt{D/r}, \tag{2.25}$$

где D – глубина надреза; r – радиус вершины надреза.

Величину K_T обозначают как теоретический коэффициент концентрации упругих напряжений, но из-за эффекта пластичности течения он несколько меньше. Если уменьшить надрез от макроскопических размеров до микроскопических, сохранив при этом конфигурацию, т. е. отношение D/r, значение K_T останется неизменным и D можно рассматривать как длину трещины, которую в дальнейшем обозначают как l, а r – как радиус ее вершины.

Из уравнений (2.24) и (2.25) можно записать

$$\sigma_{max} \approx 2\sigma\sqrt{D/r} \text{ или } \sigma_{max}\sqrt{r} \approx 2\sigma\sqrt{l}. \tag{2.26}$$

Независимо от длины трещины r нельзя уменьшать ниже некоторого предела, равного нескольким межатомным расстояниям.

2.3.3. Мера хрупкости

Большинство огнеупоров деформируется, как показано на рис. 2.8. Общая деформация складывается из упругой и неупругой. Отношение удельной упругой энергии $W_{упр}$, накапливаемой в материале к моменту достижения в нем предельного состояния, к общей удельной энергии $W_{общ}$, затрачиваемой на его деформацию к этому же моменту, называют мерой хрупкости χ, по Гогоци:

$$\chi = W_{упр} \Big/ W_{общ} = \int_{\varepsilon_{ост}}^{\varepsilon} P d\varepsilon \Big/ \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{пр}} P d\varepsilon. \tag{2.27}$$

Мера хрупкости менее зависит от условий испытаний, чем модуль деформации. По величине меры хрупкости все огнеупорные материалы подразделяют на хрупкие, у которых $\chi = 1$, и относительно хрупкие с $\chi < 1$. С повышением температуры мера хрупкости снижается и соответственно изменяются прочностные свойства материала.

Отличительной особенностью хрупких материалов является то, что энергия, затраченная на деформацию, не рассеивается, а у относительно хрупких материалов энергия, затрачиваемая на деформирование, может частично рассеиваться без появления или с появлением остаточных деформаций. Деформация хрупких материалов происходит без каких-либо структурных изменений. Момент начала их разрушения совпадает с началом движения разрушающей трещины, формирую-

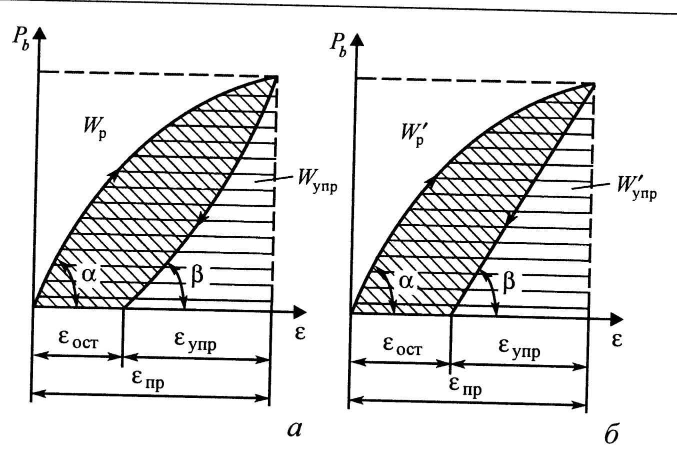


Рис. 2.8. Характеристика диаграмм деформации:

а – расчеты по формуле (2.27); *б* – расчеты по формуле $\chi = \varepsilon_{упр}/\varepsilon_{пр}$; горизонтально заштрихованная площадь – энергия, затраченная на деформирование $W_{общ}$; однократно заштрихованная площадь – накопленная упругая энергия $W_{упр}$; двукратно заштрихованная площадь – рассеянная энергия $W_р$ (по Гогоци)

щейся на базе микро- и макродефектов. При χ = 1,0÷0,8 разрушение материала при нагружении происходит катастрофически.

По внешнему виду, макро- и микроструктуре, пористости или химическому составу невозможно разделить огнеупорные материалы на хрупкие или относительно хрупкие, поскольку ни одна из перечисленных характеристик не несет информации о поведении материала при нагружении. Поэтому для определения хрупкости используют в основном диаграммы деформирования при различных скоростях нагружения и температурах, а также результаты исследования фрактограмм поверхностей, образованных при разрушении огнеупоров.

2.3.4. Зависимость прочности от пористости

Предложено несколько формул зависимости предела прочности при сжатии от пористости. Формула Бальшина имеет вид

$$\sigma_п = \sigma_0 (\rho_{каж}/\rho_0)^n, \qquad (2.28)$$

где $\sigma_п$ – предел прочности при сжатии при кажущейся плотности $\rho_{каж}$; σ_0 – предел прочности при сжатии материала теоретической плотности ρ_0; *n* – коэффициент.

Зависимость прочности образцов из тонкозернистых масс от их пористости описывается формулой Рышкевича (рис. 2.9):

$$\sigma_п = \sigma_0 \exp(-b\Pi), \qquad (2.29)$$

где *b* – эмпирический коэффициент; П – общая пористость в долях единицы.

Как видно из рис. 2.9, зависимость в пределах пористости от 0 до 15–20 % линейна. Формула (2.29) может быть записана в виде $\sigma_П \approx \approx \sigma_0(1 - b\Pi)$; из сравнения этого выражения с формулой (2.28) следует, что $(\rho_{каж}/\rho_0)^n = (1 - b\Pi)$ и при $b = 1$

$$\sigma_п = \sigma_0 (1 - \Pi)^m. \qquad (2.30)$$

Зависимость (2.30) в координатах $\lg\sigma_П - \lg(1 - \Pi)$ изображается прямой линией, угол наклона которой равен экспоненте *m* (рис. 2.10).

График, построенный по опытным данным прочности образцов, полученных из монофракций корунда с известными размерами пор, показывает, что прочность зависит не только от пористости, но и от размера пор (экспонента *m* линейно зависит от размера пор); экстраполяция зависимости $m = f(d)$ до значения $d = 0$ отсекает на оси ординат предельную величину наклона зависимости $\lg\sigma = f[\lg(1 - \Pi)]$. Все кривые зависимости прочности от размера пор сходятся в одной точке и стремятся к предельному наклону.

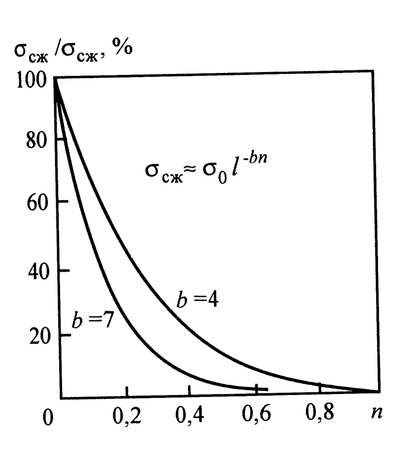


Рис. 2.9. Зависимость предела прочности при сжатии от пористости *П*

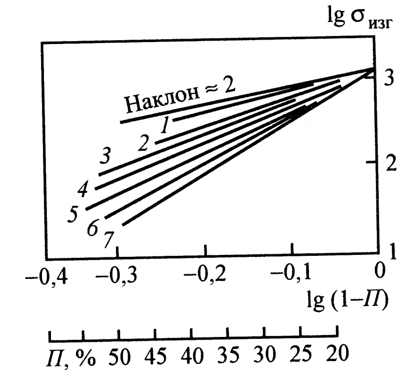


Рис. 2.10. Влияние пористости *П* на предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$. Размеры пор, мкм: *1* – 6,5; *2* – 9; *3*–12; *4* – 20; *5* – 27; *6* –40; *7* – 50

Важно отметить, что при предельном наклоне кривых, когда размер пор стремится к нулю, прочность ниже прочности монолитного материала. Следовательно, материал на контакте (между порами) менее прочен, чем монолитный, что объясняется концентрацией и экранизацией напряжений порами. Имеет значение ход зависимости прочности от размера пор: крупные поры более резко снижают прочность при увеличении пористости, чем мелкие.

Многочисленные опытные данные подтверждают, что при обыкновенной температуре прочность мелкозернистых изделий, а следовательно, и мелкопористых выше, чем крупнозернистых. Например, при одинаковой пористости корундовые образцы с частицами размерами 600–900 мкм имеют прочность в 1,5–2 раза меньшую, чем образцы с частицами размером около 60 мкм.

Однако приведенные формулы не полностью характеризуют зависимость прочности от пористости реальных огнеупоров. Наряду с размерами пор и зерен существенное значение на прочность оказывает равномерность распределения пор. Закрытые поры, образующиеся в результате коалесценции (см. ниже), когда непрерывной средой является твердое вещество, в значительно меньшей степени снижают прочность, чем открытые поры при одинаковом объеме пор. Точно так же поры, находящиеся в зернах, менее снижают прочность, чем поры связки и поры, находящиеся между крупными зернами и связкой. На принципе использования пористого заполнителя в зернах размером не более 3 мм с очень мелкими порами основано производство легковесных и одновременно прочных огнеупорных бетонов. На прочность влияет форма пор, особенно вредны трещины с острыми концами. Уменьшение размера пор, регулирование их распределения и формы являются перспективными способами повышения прочности огнеупоров.

По Кнудсену, для изделий, полученных из монофракционных частиц, прочность P зависит от размера частиц и определяется по формуле

$$P = kd^{-a}, \qquad (2.31)$$

где k и a – эмпирические константы; d – средний размер зерна.

Зависимость модуля Юнга от пористости при коэффициенте Пуассона $\mu = 0{,}3$ выражается уравнением

$$E_п = E_0(1 - 1{,}19П + 0{,}9П^2), \qquad (2.32)$$

где $E_п$ и E_0 – модуль Юнга пористого и беспористого ($П = 0$) материала.

2.3.5. Прочность при высоких температурах

Температура деформации под нагрузкой

Температуру деформации под нагрузкой определяют в соответствии со стандартом. Из изделий выпиливают цилиндрический образец диаметром 36 и высотой 50 мм, который помещают в криптоловую печь, создают нагрузку 0,2 МПа и нагревают до 800 °С со скоростью не выше 10 °С/мин и выше 800 °С – со скоростью 4–5 °С/мин. В ходе эксперимента определяют температуры, соответствующие максимальному расширению образца t_{max}; уменьшению образца на 0,6 % (0,3 мм) $t_{0,6,\,p}$ (температура начала размягчения); уменьшению высоты образца на 4 % (2 мм) $t_{4,\,p}$; разрушению образца $t_{рзр,p}$.

Деформация огнеупорных изделий при высоких температурах в основном определяется химико-минеральной природой огнеупорного материала, т. е. химическим составом, характером распределения и количеством жидкой и твердых фаз, а также вязкостью расплава. Температуре начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа приблизительно соответствует эффективная вязкость всех огнеупорных материалов 10^9–$10^{9,6}$ Па·с, при температуре 10 %-ной деформации – вязкость $10^{8,5}$–10^9 Па·с, при температуре 20 %-ной деформации – вязкость 10^8–$10^{8,5}$ Па·с. Меньшее значение по сравнению с химико-минеральной природой и характером распределения фаз имеет пористость огнеупорного материала. Однако более плотный материал при одинаковом составе обычно имеет несколько более высокую температуру начала деформации под нагрузкой.

Различают три характерных вида кривых деформации огнеупорных материалов при высоких температурах (рис. 2.11, табл. 2.1):

кривая деформации огнеупора, у которого огнеупорная составляющая образует достаточно прочный кристаллический сросток, лишь незначительно растворяющийся в возникающей жидкой фазе (динас);

кривая деформации огнеупора, состоящего из кристаллов, не образующих сростка, имеющих менее огнеупорную кристаллическую связку, расплавляющуюся при относительно низкой температуре, в которой кристаллы основной фазы мало растворяются (периклаз);

кривая деформации огнеупора, состоящего из зернистой основы и большого количества (около половины) связывающей ее стекловидной фазы (шамотные изделия).

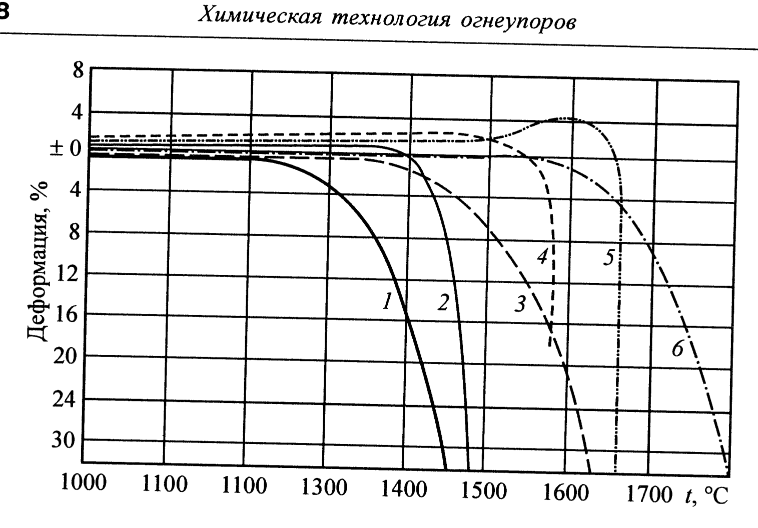


Рис. 2.11. Кривые деформации различных огнеупоров под нагрузкой 0,2 МПа при высоких температурах:

1, 3 – шамотные; *2* – полукислые; *4* – периклазовые; *5* – динасовые; *6* – высокоглиноземистые (70 % Al_2O_3)

Таблица 2.1. Связь температур деформации огнеупоров с их фазовым составом и огнеупорностью

Огнеупорные изделия	Содержание основного оксида, %	Количество стекловидной фазы, об. доля, %	Огнеупорность, °C	Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °C		Интервал деформации, °C
				начало размягчения	40 %-ное сжатие	
Динасовые	96 SiO_2	10–15	1730	1660	1670	10
Периклазовые	92 MgO	5–8	2300	1550	1580	30
Корундовые	99 Al_2O_3	~0,5	2050	1900	1950	50
Шамотные	40Al_2O_3+ +55SiO_2	~50	1750	1400	1600	200

Обычный динас содержит до 10–15 % стекла (расплава) и 90–85 % кристаллического вещества (тридимита, кристобалита, кварца). Тридимит в динасе образует кристаллический каркас (сросток), незначительно растворяющийся в жидкой фазе, вследствие чего уменьшается вредное влияние жидкой фазы на деформацию динаса при высоких

температурах. Поэтому динас разрушается только при 1650–1670 °C, т. е. когда начинает плавиться кристаллический каркас из тридимита. При этом деформация динаса происходит в интервале 10–15 °C и, как правило, сопровождается разрушением образца. Высокой температуре деформации динаса способствуют также весьма медленное нарастание количества жидкой фазы при нагревании и большая вязкость расплава.

В обычных периклазовых изделиях кристаллы периклаза не образуют кристаллического сростка, они сцементированы неогнеупорной монтичеллитовой связкой; плавление этой связки происходит при 1450–1550 °C. Кристаллы периклаза в ней растворяются незначительно, поэтому огнеупорность связки с повышением температуры не увеличивается, а вязкость сильно уменьшается. Этим объясняется большая разница между огнеупорностью периклазовых изделий и температурой их деформации под нагрузкой. В связи с этим же интервал деформации у них также небольшой. В шамотных изделиях при повышении температуры непрерывно увеличиваются количество жидкой фазы и ее вязкость вследствие растворения в ней кремнезема и глинозема. Поэтому их деформация под нагрузкой при высоких температурах имеет плавный пластический характер, образец не разрушается при испытании, а лишь приобретает боченкообразную форму. Температурный интервал деформации составляет 150–250 °C. Таким образом, деформация под нагрузкой при высоких температурах определяется не столько количеством образующейся жидкой фазы, сколько ее распределением. Температура деформации повышается, когда кристаллы имеют между собой прямую связь, и понижается, когда между кристаллами имеются прослойки жидкой фазы.

Предельная температура службы конструкционного материала (по ISO R 1893) соответствует размягчению на 0,05 % при одностороннем нагреве или оказывается на 50–100 °C ниже этой величины.

Ползучесть (крип)

Ползучестью называют необратимую пластическую деформацию материала при высокой температуре под воздействием напряжений, меньших предела прочности. Ползучесть огнеупоров исследуют при изгибе или сжатии и выражают в единицах скорости деформации $\dot{\varepsilon} = (\Delta l/l)\,(1/\tau)$, где Δl – линейное изменение образца, мм, начальной длины l, мм, за время τ, ч. Ползучесть выражают также скоростью деформации в секунду.

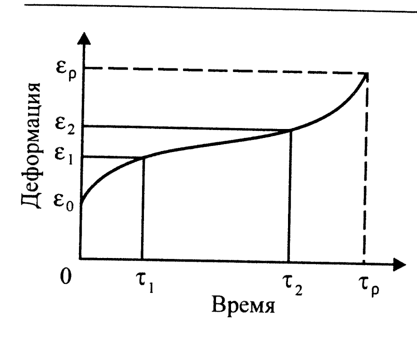


Рис. 2.12. Кривая деформации огнеупорных изделий при нагревании в зависимости от времени

На рис. 2.12 показана кривая деформации (текучести), снятая в изобарно-изотермических условиях, в зависимости от времени. На кривой наблюдаются три периода: от ε_0 до ε_1 – неустановившаяся, или первая, ползучесть; в интервале $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ – период установившейся, постоянной скорости деформации, или вторая ползучесть; в интервале $\varepsilon_2 - \varepsilon_p$ – период кратковременной, или третьей, ползучести (разрушение). Разделение на периоды условно, так как ползучесть является непрерывным процессом. Установившаяся ползучесть является равновесным состоянием процесса. Для этого состояния ползучесть выражается уравнением

$$\dot{\varepsilon} = f\ (S)\ \sigma^n\ \exp(-E/RT), \qquad (2.33)$$

где $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации, $\dot{\varepsilon} = \Delta l/l\tau$; Δl – линейные изменения образца, мм, за время τ, ч; l –начальная длина образца; $f(S)$ – функция структуры, постоянный коэффициент; σ^n – функция нагрузки; σ – нагрузка; n – коэффициент, зависящий от условий испытания; $\exp(-E/RT)$ – функция температуры и механизма ползучести; E – кажущаяся энергия активации ползучести; T – температура; R – универсальная газовая постоянная, $R \approx 8{,}3$ кДж/(кг·К). Из формулы (2.33) следует, что ползучесть выражается скоростью деформации.

Коэффициент n в формуле (2.33) зависит от условий испытаний, которые принято подразделять по температуре: $T \leq 0{,}2\ T_{пл}$ – низкие, $T \approx (0{,}2–0{,}7)\ T_{пл}$ – средние и $T \geq 0{,}7\ T_{пл}$ – высокие, и по напряжениям: $\sigma \leq 10^{-7}\ E_{упр}$ – низкие; $\sigma \approx (10^{-6}–10^{-5})\ E_{упр}$ – средние и $\sigma \geq 10^{-5}\ E_{упр}$ – высокие ($E_{упр}$ – модуль упругости). Для низких напряжений и высоких температур $n = 1$, в области средних температур и средних и высоких напряжений $n > 1$.

Огнеупорные материалы могут содержать одновременно аморфные и кристаллические конденсированные фазы. Ползучесть этих фаз различна и поэтому ползучесть огнеупоров определяется в большей мере соотношением между количеством аморфной и кристаллической фаз, степенью связанности кристаллического каркаса, составом и плотностью связующего вещества.

Ползучесть чисто аморфных тел (стекол) прямо пропорциональна приложенному напряжению σ и обратно пропорциональна коэффициенту вязкости $\eta = \eta_0\exp(E_\eta/RT)$:

$$\dot{\varepsilon} = \sigma/\eta = \sigma\eta_0^{-1}\ \exp\ (-E_\eta/RT), \qquad (2.34)$$

где E_η – энергия активации вязкого течения.

Из формулы (2.34) следует, что с повышением температуры скорость течения быстро возрастает. Вязкость аморфных тел сравнительно низкая и поэтому текучесть аморфных тел велика.

Ползучесть чисто кристаллических тел зависит от присутствия дефектов в кристаллической решетке. Если бы решетка реального кристалла не содержала дефектов, то при обычных условиях эксплуатации кристаллические тела практически не деформировались. В ползучести кристаллов участвуют дефекты двух видов: точечные (вакансии) обусловливают диффузионно-пластическое течение кристалла, линейные (дислокации) вызывают деформацию вследствие диффузионного перемещения дислокаций. Вообще плотность дислокаций в тугоплавких неметаллических кристаллах значительно меньше, чем в металлах, и дислокационная ползучесть проявляется в условиях лишь высоких напряжений. Напряжение, при котором зависимость $\dot{\varepsilon}$ от σ становится сильнее линейной, носит название предела линейной ползучести $\sigma_п$. Практически ползучесть чистых поликристаллических тел определяется наложением этих двух механизмов:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{диф} + \dot{\varepsilon}_{дисл} \approx A\sigma d^{-m} + B\sigma^{4,5}, \qquad (2.35)$$

где A и B – коэффициенты; $m = 2$ при объемной диффузии и $m = 3$ при граничной; d – длина диффузионных путей, примерно равная среднему размеру зерна.

Из уравнения (2.35) следует, что доля дислокационной составляющей ползучести сильнее возрастает с повышением напряжения, чем доля диффузионной ползучести. Вклад диффузионной ползучести уменьшается с увеличением размера зерен. Таким образом, отмечаются три вида зависимости ползучести от напряжения и структуры: $\dot{\varepsilon} \sim \sigma$ – пластическая текучесть; $\dot{\varepsilon} \sim \sigma_п$ – дислокационная текучесть; $\dot{\varepsilon} \sim d^{-m}$ – диффузионная текучесть.

Значительно сложнее обстоит дело с огнеупорными материалами. Скорость деформации огнеупоров описывается общим уравнением при $n > 1$; т. е.

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^n\exp(-E/RT). \qquad (2.36)$$

Однако тождественность эмпирических уравнений еще не свидетельствует об адекватности механизмов ползучести. Большие скорости ползучести огнеупоров не объясняются диффузионными процессами на атомном уровне. По Вишневскому, ползучесть огнеупоров осуществляется механизмом макроскопического перемещения зерен и агрегатов друг относительно друга. Пластическая деформация огнеупора обусловлена главным образом вязким течением межкристаллического вещества. В этом случае скорость деформации определяется кажущейся вязкостью аморфно-кристаллической структуры η^*:

$$\dot{\varepsilon} = \sigma/\eta^* = \sigma/\eta\,(\omega/d)^2, \quad (2.37)$$

где η – вязкость собственно стеклофазы по уравнению $\eta = \eta_0 \exp(E_\eta/RT)$; ω – толщина прослойки аморфной фазы вокруг зерна d.

Таким образом, кажущаяся вязкость аморфно-кристаллической структуры η^* в $(d/\omega)^2$ раз больше, чем вязкость прослойки η, что при достаточно больших размерах зерен дает $\eta^*/\eta \approx (10^4–10^6)$ раз.

Межкристаллитное скольжение со временем приводит к созданию деформационно-устойчивого каркаса благодаря заклиниванию зерен или значительной рекристаллизации. На такой стадии ползучести проскальзывание будет затруднено, и дальнейшая ползучесть будет идти в режиме пластическо-вязкого течения, граничной или объемной диффузии.

Влияние основных факторов на ползучесть

Зависимость от напряжения. В области низких напряжений $\sigma \le 10$ МПа скорость деформации поликристаллических образцов, как правило, прямо пропорциональна напряжению, что соответствует диффузионно-вязкому течению. Когда $n > 1$, например $n \approx (3–5)$, то $\sigma > \sigma_п$, что соответствует дислокационной ползучести. При дислокационной ползучести даже незначительное увеличение напряжения влечет за собой резкий рост ползучести. Поэтому следует эксплуатировать изделия в режиме линейной ползучести, когда $\sigma < \sigma_п$.

Влияние размера зерен. При $\dot{\varepsilon} \sim \sigma$ и $\dot{\varepsilon} \sim d^{-2}$. Это значит, что при увеличении размера зерна в 3 раза ползучесть уменьшается приблизительно в 10 раз. Следовательно, процессы рекристаллизации способствуют повышению сопротивляемости ползучести. Керамика из MgO с меньшим размером кристаллов характеризуется при одинаковых условиях большей ползучестью и меньшей длительной прочностью.

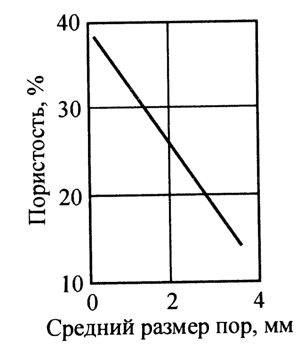


Рис. 2.13. Влияние размера пор образцов на величину пористости, при которой происходит их разрушение вследствие ползучести при 1400°С и одинаковой эффективной нагрузке 0,6 МПа (нагрузке на беспористое сечение). Образцы ПХС обожжены при 1750 °С

Влияние пористости. Скорость деформации поликристаллических материалов при прочих равных условиях возрастает с увеличением пористости. Очевидная причина этого обстоятельства заключается прежде всего в повышении действительного напряжения на беспористое сечение образца. Существенно, что при увеличении среднего размера пор разрушение образца происходит при все более низкой пористости. Причиной разрушения является образование «нарушенной структуры» слоя трещин и слоя пор (рис. 2.13). Поскольку микротрещиноватая структура обусловливает повышение ползучести изделий и одновременно увеличение их термостойкости, то высокие значения крипоустойчивости и термостойкости не совместимы в одном изделии.

Влияние примесей. Самая низкая скорость деформации присуща наиболее чистым образцам. Очевидно, это связано с увеличением скорости диффузионных процессов при образовании твердых растворов с примесями. Катастрофически возрастает ползучесть (примерно в 10^4 раза) при введении в корунд нескольких процентов силикатов.

Ползучесть огнеупоров массового назначения. Ползучесть огнеупоров подчиняется уравнению (2.36). Механизм деформации заключается во взаимном смещении зерен и их агрегатов под влиянием напряжения в результате снижения вязкости межкристаллической прослойки. По увеличению ползучести массовые огнеупоры располагаются в следующий ряд: динасовые < высокоглиноземистые < периклазовые < шамотные.

Пределы прочности при изгибе и сжатии при высоких температурах

Прочность, определенная при комнатной температуре, сохраняется при нагревании огнеупоров до 1000–1300 °С, затем она снижается. Применимость огнеупоров в тех или иных условиях службы зависит от характера изменения их свойств в области перехода от упругохрупкого состояния к вязкопластическому. При высоких температурах

влияние пористости и состава связки на прочность оказывается сильнее в сравнении с влиянием этих факторов при обычной температуре.

Предел прочности при сжатии при данной температуре определяют по формуле $\sigma_{сж} = P/S$, где P – разрушающая нагрузка; S – площадь сечения.

Предел прочности при трехточечном изгибе $\sigma_{изг}$ образцов прямоугольного сечения при высоких температурах определяют по формуле

$$\sigma_{изг} = \frac{3}{2}\frac{Pl}{bh^2}, \qquad (2.38)$$

где P – разрушающая нагрузка; l – расстояние между опорами; b – ширина образца; h – высота образца.

При высоких температурах предел прочности при изгибе наиболее сильно зависит от свойств кристаллических фаз, а предел прочности при сжатии – от свойств стекловидной фазы. На прочность при высоких температурах влияет характер газовой среды. При 1600 °С прочность изделий ПХС в восстановительной среде ниже, чем в окислительной, особенно у изделий, у которых $CaO/SiO_2 < 1$. Для огнеупорных бетонов и безобжиговых изделий характерно снижение прочности в интервале средних температур (400–800 °С), обусловливаемое разложением связки.

2.3.6. Механика разрушения

Благодаря разработке новых критериев разрушения появилась возможность использовать теорию разрушения для решения практических задач и в области огнеупоров. Разрушение материала начинается с зарождения трещины и последующего роста зародившихся или уже имеющихся в материале трещин. Для изучения роста трещин нагружают образец исследуемого материала с предварительно нанесенной (инициированной) трещиной. На кончике трещины под влиянием механической нагрузки концентрируются напряжения (рис. 2.14), величину которых относят к объему, ответственному за разрушения у вершины трещины.

Мерой интенсивности поля напряжений у основания идеальной трещины в линейной области деформации является коэффициент интенсивности напряжений, который обозначают K_I. Мерой распространения трещины является критический коэффициент интенсивности напряжений, характеризующий энергию начала роста трещины.

Рис. 2.14. Грубая схема траекторий напряжений в равномерно растянутом стержне, содержащем трещину

Критическое значение коэффициента интенсивности напряжения обозначают K_{Ic}[1] и называют также вязкостью разрушения. Размерность K_{Ic} – Па·м$^{1/2}$, K_{Ic} является параметром материала, зависящим от состава материала и его микроструктуры. Более высокой устойчивости материала соответствует высокое значение K_{Ic}.

«Вторые фазы», сегрегированные на границах зерен, в некоторых случаях облегчают межкристаллическое разрушение и тем самым снижают K_{Ic}. В других случаях вторые фазы задерживают рост зерен, K_{Ic} повышается. Для определения K_{Ic} в центре образца производят надрез глубиной до 4 и шириной до 1 мм и подвергают испытанию на изгиб. Зависимость вязкости разрушения от параметров поликристаллического тела определяют по формуле

$$K_{Ic} = K_I\sqrt{2\gamma_1 E}, \qquad (2.39)$$

где γ_1 – удельная поверхностная энергия твердого тела; E – модуль упругости материала с данной пористостью;

$$K_I \approx \{2\pi[1 + 3N(-\Pi\xi_{11} + 2\Pi d_{11}/d_{пор})]/(1 - \mu - \mu^2)\}^{1/2},$$

где N – число зерен у вершины трещины, на которые распространяются искажения, вызываемые деформацией; Π – пористость в долях единицы; ξ_{11} – межфазная удельная поверхностная энергия на границе кристалл–кристалл (энергия границ), $\xi_{11} = \gamma_{11}/\gamma_1$; d_{11} и $d_{пор}$ – соответственно диаметр кристалла и пор; μ – коэффициент Пуассона. Для огнеупорных материалов при $\Pi = 0$ $\mu = 0{,}2 \div 0{,}3$, $\xi_{11} \le 0{,}3$, $N = 2$. Значение K_I примерно равно 4,74. Подставляя это значение в уравнение (2.39), получим

$$K_{Ic} \approx \sqrt{40\gamma_1 E}. \qquad (2.40)$$

Если хрупкий материал с трещиной нагрузить до уровня $K_I < K_{Ic}$, то по истечении некоторого промежутка времени τ возможно его разрушение.

[1] В индексе «*c*» – первая буква слова «критический» (лат.).

Коэффициент интенсивности напряжений определяют по формуле

$$K_{Ic} = \frac{3}{2}\frac{PL}{bh^2}\sqrt{l}\cdot Y = 3PLl^{1/2}Y/2bh^2, \quad (2.41)$$

где P – напряжение, воздействующее на образец; L – расстояние между опорами при изгибе; b и h – ширина и высота образца; l – длина трещины (надреза) образца; Y – геометрический фактор, при трехточечном изгибе в диапазоне l/h = 0,5÷0,8 величина Y равна 3,78.

Выделяющуюся энергию в момент разрушения называют критической интенсивностью выделения энергии на единицу длины трещины в условиях плоской деформации G_{Ic}. Критическая энергия деформации связана с K_{Ic} зависимостью:

$$G_{Ic} = K_{Ic}^2 K_{Ic} [(1 - \mu^2)/E], \quad (2.42)$$

где E и μ – модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответственно.

При условии, что вся выделяющаяся критическая энергия деформации G_{Ic} идет на создание двух поверхностей трещины, поверхностная энергия разрушения, или эффективная поверхностная энергия $\gamma_{эф}$, будет равна $G_{Ic}/2$ и, считая, что $(1- \mu^2) \approx 1$, формула (2.42) примет вид

$$\gamma_{эф} \approx K_{Ic}^2/2E. \quad (2.43)$$

Эффективная поверхностная энергия $\gamma_{эф}$ больше термодинамического значения поверхностной энергии твердого тела γ_1 на величину рассеяния при пластической деформации; $\gamma_{эф}$ зависит также от ориентации плоскости разрушения. Значения основных параметров механики разрушения для монокристалла шпинели $MgAl_2O_4$ приведены ниже:

Кристаллографическое направление	[100]	[110]	[111]
K_{Ic} при 20 °С, МПа·м$^{1/2}$	1,18±0,5	1,54±0,08	1,9±0,06
$\gamma_{эф}$, Дж/м^2	3,57	4,07	4,84

С ростом температуры до 1000 °С K_{Ic} меняется в зависимости от направления роста кристаллов. Выше 1000 °С K_{Ic} резко увеличивается, что соответствует переходу от хрупкого разрушения к пластическому. Для горячепрессованного Si_3N_4 K_{Ic} составляет 3,5–4,5, для горячепрессованного Al_2O_3 около 4,2, для спеченного Al_2O_3 около 3,8; для SiC 1,7–2,8; для строительного кирпича 0,6–1,0 МПа·м$^{1/2}$.

Из формул (2.39) и (2.43) вытекает связь поверхностной энергии разрушения $\gamma_{эф}$ с термодинамической поверхностной энергией твердого тела γ_1:

$$\gamma_{эф} \approx 25\gamma_1. \quad (2.44)$$

Для стеклообразного материала $\xi_{11} \to 0$ и при $\mu = 0,25$

$$\gamma_{эф} \approx 10\gamma_1. \quad (2.45)$$

При разрушении хрупкого тела энергия деформации будет расходоваться не только на образование двух новых поверхностей, но и на микродеформацию материала на кончике трещины (псевдопластичность); упругая энергия рассеивается на тепло и звук (акустические волны). В этом случае вводят понятие эффективная работа разрушения $\gamma_р$. Эффективная работа разрушения больше, чем эффективная поверхностная энергия. Отношение $\gamma_р/\gamma_{эф}$ определяет характер и кинетику разрушения. Чем больше это отношение, тем более замедленно происходит разрушение. Для периклазохромитовых огнеупоров, например, оно равно 5.

Эффективную работу разрушения находят опытным путем:

$$\gamma_р \approx A_\gamma/(2S), \quad (2.46)$$

где $A_р$ – работа (энергия) разрушения; S – поверхность разрушения.

2.3.7. Постоянство объема при высоких температурах

При длительной службе огнеупоров в условиях высоких температур вследствие продолжающегося спекания и других физико-химических процессов (ползучести, рекристаллизации, химических реакций и т. п.) происходит изменение объема. Наблюдающееся изменение объема, кроме изменения, связанного с термическим расширением, называют дополнительным. Оно может быть положительным – дополнительный рост (+) или отрицательным – дополнительная усадка (–). Объемную дополнительную усадку или рост (ΔV), %, вычисляют по формуле

$$\Delta V = 100\,(V_1 - V_0)/V_0, \quad (2.47)$$

где V_0 и V_1 – соответственно объем образца до и после обжига.

Незначительная дополнительная усадка не вызывает особых осложнений, а небольшой дополнительный рост даже полезен: уплотняются швы, а в криволинейной кладке и при градиенте температур создается предварительное напряженное состояние кладки, являющееся обычно благоприятным. Заметное изменение объема недопустимо, поэтому значения дополнительного роста и усадки нормируют в зависимости от вида изделий и назначения. Технология располагает многими средствами обеспечения постоянства объема огнеупоров в службе: температурой обжига; введением в состав масс материалов,

которые при нагревании растут (например, кварца); введением компонентов, которые в реакции с основным компонентом образуют новое соединение, большее по объему суммы объемов реагирующих веществ (например, добавки к периклазу технического глинозема и т. п.).

2.3.8. Термостойкость

Способность огнеупоров противостоять, не разрушаясь, колебаниям температуры при нагревании или охлаждении называют термостойкостью. По ориентировочной оценке 1/3 огнеупоров разрушается вследствие недостаточной термостойкости при температурах, значительно более низких, чем огнеупорность. В основе явлений, вызывающих термическое разрушение, лежат процессы, связанные с возникновением в материале напряжений. Термические напряжения бывают двух видов: напряжения I рода, вызываемые градиентом температур, и напряжения II рода, вызываемые анизотропией температурного коэффициента линейного расширения, химическими реакциями, расширением при полиморфизме. Эти напряжения возникают при постоянной температуре, их называют также химическими. В обоих случаях напряжения возникают тогда, когда материал не имеет возможности свободно изменять свой объем по тем или иным причинам. Наиболее подробно изучена термостойкость при напряжениях I рода.

Напряжения I рода

При нагревании тела с поверхности внешние (поверхностные) слои его нагреваются и расширяются быстрее, чем внутренние. Напряжения в поверхностных слоях, возникающие из-за препятствия изменению размеров, являются сжимающими, поскольку тело стремится расшириться. При охлаждении возникают растягивающие напряжения. Величина напряжений σ_{max} прямо пропорциональна температурному коэффициенту линейного расширения, модулю упругости, перепаду температур $(T_0 - T_1)$ и обратно пропорциональна $(1 - \mu)$:

$$\sigma_{max} = [E\alpha(T_0 - T_1)]/(1 - \mu), \quad (2.48)$$

где E – модуль упругости; α – температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР); T_0 и T_1 – соответственно температура на поверхности и в центре изделия; $\Delta T = (T_0 - T_1)$ – температурный напор; μ – коэффициент Пуассона. Значения напряжений могут превосходить прочность материала.

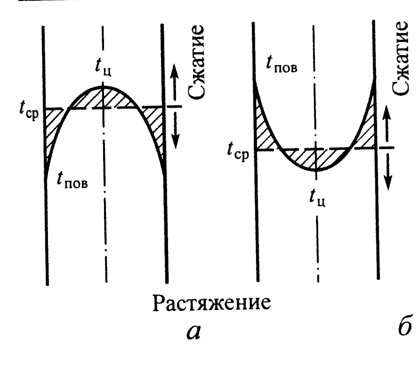


Рис. 2.15. Распределение температуры и напряжений в пластинке: *а* – охлаждаемой с поверхности; *б* – нагреваемой с поверхности

Эпюры напряжений в пластинке при нагревании и охлаждении изображены на рис. 2.15. При изменении температуры с постоянной скоростью распределение ее внутри тела будет параболическим. У огнеупоров предел прочности при сжатии больше, чем при растяжении, поэтому при нагревании огнеупорных изделий деформация в виде трещин возможна в центре, а при охлаждении – на поверхности.

Значения температур в центре и на поверхности зависят от теплопередачи от поверхности к окружающей среде K, теплопроводности материала λ и расстояния между поверхностью и центром r_m, т. е. от половины толщины тела. Эта зависимость выражается безразмерным критерием Био:

$$Bi = r_m K/\lambda. \quad (2.49)$$

Таким образом, напряжения I рода зависят от свойств материала (температуропроводности a, α, E, μ, меры хрупкости χ), формы изделий, размеров (r_m), условий теплопередачи (Bi), скорости изменения температуры и др.

Теория термостойкости хрупких тел при развитии в них максимальных напряжений

По теории максимальных напряжений тело разрушается, когда его прочность меньше образующихся в нем максимальных термических напряжений. По первому способу термостойкость выражается в критериальной форме отношением прочности к напряжению, возникающему при перепаде температур в 1 градус:

$$R = \sigma_{пч}(1 - \mu)/(E\alpha), \quad (2.50)$$

где R – критерий термостойкости (чем больше его значение, тем выше термостойкость); $\sigma_{пч}$ – прочность материала (это может быть предел прочности при изгибе, растяжении или сжатии); μ – коэффициент

Пуассона[1]. E – модуль упругости; α – температурный коэффициент линейного расширения.

Поскольку абсолютное значение R зависит от выбора величины $\sigma_{пч}$, сравнение термостойкости различных материалов правомерно при одинаковом характере прочности. Все величины в формуле (2.50) указаны при комнатной температуре; при этом изменение значений μ и α от температуры ввиду незначительности изменений не учитывается, а изменение значений $\sigma_{20}|E_{20} \approx \sigma_{1300}|E_{1300}$. Поэтому считается, что термостойкость, рассчитанная для условий комнатной температуры, будет справедлива примерно до 1300 °С.

Распространение температуры в теле зависит от теплопроводности и температуропроводности. Критерии термостойкости с учетом λ и a имеют вид

$$R^{I} = R\lambda, \qquad (2.51)$$

$$R^{II} = Ra, \qquad (2.52)$$

где R, R^{I} и R^{II} принято называть соответственно критериями термостойкости, I критерием термостойкости и II критерием термостойкости.

Применение того или иного критерия определяется значением критерия β: R применяют при $\beta > 20$, т. е. при высоких скоростях теплопередачи от поверхности в окружающую среду; R^{I} – при $\beta < 2$, т. е. при низких скоростях теплоотдачи; R^{II} – при постоянной скорости изменения температуры. Применением трех критериев термостойкости в некоторой степени учитываются условия теплопередачи, но, как будет показано ниже, не полностью.

Второй способ выражения критерия термостойкости заключается в следующем. Для пластины термическое напряжение, как было показано в формуле (2.48), выражается уравнением

$$\sigma_y = \sigma_z = [Ea/(1 - \mu)]\ (T_{ср} - T), \qquad (2.53)$$

где $\sigma_y = \sigma_z$ – прочность материала по оси y или z.

Когда тело под влиянием перепада температур разрушается, то $(T_{ср} - T) = \Delta T_р$, а напряжения становятся равными пределу прочности материала. Поэтому

$$(T_{ср} - T) = \Delta T_р = \sigma_{пч}\ (1 - \mu)/(Ea), \qquad (2.54)$$

[1] Когда расширение тела ограничено по двум направлениям (наиболее частый случай работы огнеупоров), то напряжения в этих направлениях обратно пропорциональны величине $(1 - \mu)$. При ограничении расширения в трех направлениях напряжения в теле обратно пропорциональны $(1 - 2\mu)$.

т. е. критерий термостойкости R равен перепаду температур, при котором разрушается тело: $R = \Delta T_р$. Для другого тела, по форме отличающегося от пластины

$$\Delta T_р = [\sigma_{пч}(1 - \mu)/(Ea)]\ S' = RS', \qquad (2.55)$$

где S' – фактор, зависящий от формы.

Термостойкость с учетом β, по Кингери, выражается формулой

$$\Delta T_р = [\sigma_{пч}(1 - \mu)/(Ea)]\ S'\ 1/(0{,}31\beta) \qquad (2.56)$$

или

$$\Delta T_р = RS[1/(0{,}31r_m)K]. \qquad (2.57)$$

Из последних формул следует, что нельзя составить таблицу термостойкости материалов в порядке ее повышения, так как термостойкость не определяется однозначно свойствами материала, а зависит также от формы, размеров и коэффициента теплопередачи. Иначе говоря, термостойкость не является физическим свойством материала. При высоких температурах с появлением в огнеупорах жидкой фазы или в результате ползучести материал находится в упруго-вязком и упругопластическом состояниях. Теплостойкость при этом повышается.

Из формул (2.50) и (2.51) можно сделать вывод, что с увеличением пористости термостойкость должна снижаться, так как при этом $\sigma_{пч}$ и λ уменьшаются быстрее, чем E. Однако практикой это не подтверждается. Теория «максимальных напряжений» указанного противоречия не разрешает.

Теория «двух стадий»

По этой теории разрушение материалов под влиянием термических напряжений происходит в две стадии: зарождение трещин и их рост. Критерии термостойкости R, R^{I} и R^{II} относятся к стадии зарождения трещин. Теория двух стадий не опровергает теорию максимальных напряжений, а развивает ее. Зародившаяся трещина в гетерогенных материалах, какими являются большинство огнеупоров, развивается медленно, а может и вообще не развиваться. По теории Гриффитса, трещины будут расти в том случае, если упругая энергия, освободившаяся из напряженной области, будет больше энергии, необходимой для создания двух новых поверхностей раздела.

По Хассельману, критерии распространения трещин выражаются следующими формулами:

$$R^{III} = E/[\sigma^2_{пч}(1-\mu)], \quad (2.58)$$

$$R^{IV} = R^{III}\gamma_{эф}, \quad (2.59)$$

где $\gamma_{эф}$ – эффективная энергия, необходимая для создания двух новых поверхностей раздела (эффективная энергия не равна поверхностной энергии твердого тела). Критерий термостойкости R^{VI} связан с $\gamma_{эф}$ выражением

$$R^{IV} = E\gamma_{эф}/\sigma^2_{изг}, \quad (2.60)$$

где $\sigma_{изг}$ – предел прочности при изгибе.

Чтобы трещины не развивались, материал должен обладать высоким модулем упругости и низкой прочностью, а чтобы трещины не зарождались, модуль упругости должен быть низким, а прочность высокой. Кажущееся противоречие, в самом деле, не является противоречием. В гетерогенном материале трещины зарождаются в твердых фазах, и чтобы трещины в них не зарождались, эти фазы должны иметь высокую прочность. Распространение трещин по объему многофазного материала происходит по твердым фазам и порам. Напряжения в порах гасятся. Для того чтобы трещины не развивались, материал должен иметь поры, а следовательно, в целом быть менее прочным. В гомогенном материале (стекле) зародившаяся трещина растет без ограничения (катастрофическое разрушение), в гетерогенном зародившиеся трещины обычно не приводят к немедленному разрушению. Поэтому для оценки термостойкости гомогенных тел достаточными критериями будут R, R^I R^{II} и $\Delta T_р$ по Кингери. Для гетерогенных более важно распространение трещин, чем их зарождение, поэтому критериями термостойкости будут критерии по Хассельману R^{III} и R^{IV}.

Для понимания термостойкости гетерогенных тел большое значение имеют работы А.П. Панарина. Известно, что хромит и магнезит, обожженные по отдельности, нетермостойки, а изделия, полученные из хромита и периклаза, имеют высокую термостойкость. Трещины, зарождающиеся при термоударах в периклазе и хромите, гасятся в порах определенного строения. Критерий R^{IV} удовлетворительно описывает термостойкость огнеупоров с микротрещиноватой текстурой и не подходит или не всегда подходит к оценке термостойкости зернистых материалов, хотя оба вида текстур относятся к гетерогенным. Г.А. Гогоци предложил классифицировать огнеупоры по их отношению к термостойкости не по степени гетерогенности, а по мере хрупкости χ. Термостойкость с учетом меры хрупкости R^* выражается формулой

$$R^* = R(3+\chi)/4\chi. \quad (2.61)$$

При χ =1 формула переходит в выражение (2.50) Для учета эластичности, возникающей при высоких температурах, мера хрупкости также должна быть определена при высоких температурах.

Структурная (фрагментарная) теория термостойкости

Влияние пор на термостойкость определяется сложной ролью их в трансформации напряжений: экранизацией, концентрацией, глушением напряжений при заходе трещины в пору (интеркристаллитные трещины) или выходом трещины из поры в кристалл (транскристаллитные трещины) и т. п. Если представить себе материал, состоящий из отдельных объемов (фрагментов), которые имели бы некоторую возможность перемещения относительно друг друга при термическом нагружении, то материал обладал бы высокой термостойкостью. Такой материал получают различными технологическими путями: применяют смеси компонентов шихт с различными температурными коэффициентами линейного расширения (ТКЛР), смешивают огнеупорные глины с различной спекаемостью (глину и шамот), используют различный зерновой состав (крупные зерна спекаются хуже мелких и в результате этого между зернами образуются трещины, разделяющие объем материала на фрагменты), применяют направленные структуры, предложенные Г.В. Куколевым и т. д. В общем установлено, что скорость распространения трещин обратно пропорциональна исходной концентрации микротрещин. Теорией не определены оптимальные размеры фрагментов и концентрация микротрещин и др.; теория развивается. Перспективность ее очевидна, так как большинство термостойких огнеупоров периклазохромитовых (ПХС) и периклазошпинелидных (ПШС) созданы именно на основе качественных положений этой теории. Отметим, однако, что создание фрагментарной текстуры не является универсальным способом повышения термостойкости. Например, динас с хорошим фрагментарным строением не обладает термостойкостью в широком диапазоне температур.

Важным вопросом фрагментарной теории термостойкости является определение критического размера фрагмента, значение которого определяют по одному из вариантов.

1. При термическом нагружении в объеме фрагмента накапливается упругая энергия деформации U

$$U \approx Kp^2(1-\mu)V/2E, \quad (2.62)$$

где K – коэффициент, в случае шара $K = 3/7$; p – напряжение; μ – коэффициент Пуассона; V – объем фрагмента, принимаемый равным

объему шара с характеристическим размером z, $V = \pi z^3/6$; E – модуль упругости.

Накопленная энергия расходуется на образование двух поверхностей трещины площадью A:

$$A\gamma_{эф} \approx 2\pi D^2\gamma_{эф}/4, \quad (2.63)$$

где $\gamma_{эф}$ – эффективная поверхностная энергия; D – длина трещины, равная характеристическому размеру фрагмента, $D = z$.

Приравнивая формулу (2.62) к выражению (2.63) при $p = p_{крит}$, получаем

$$z = 14\gamma_{эф}E/[p^2_{крит}(1 - \mu)]. \quad (2.64)$$

Величина критического напряжения $p_{крит}$ может быть выражена пределом прочности при термическом разрушении $p_{в,\ терм.\ разр}$, равном

$$p_{в,терм\ разр} = E\alpha\Delta T_р/[S\,(1 - \mu)]. \quad (2.65)$$

Подставляя в формулу (2.64) выражение (2.65), получаем

$$z = 14\gamma_{эф}\ (1 - \mu)S^2/[E\,(\alpha\Delta T_{крит})^2]. \quad (2.66)$$

Оценим величину критического размера фрагмента для периклазового огнеупора по формуле (2.65). Из формулы (2.44) $\gamma_{эф} \approx 20\gamma_1$. Для MgO $\gamma_1 = 1$ Дж/м^2, следовательно, $\gamma_{эф} \approx 20$ Дж/м^2. Модуль упругости при растяжении периклазового огнеупора $E = 3\cdot10^3$ МПа, $\mu = 0,3$, и ТКЛР $\alpha = 13\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$. Значения $\Delta T_р$ и S взаимосвязаны: чем больше S, тем больше $\Delta T_р$. Для периклаза принимаем $S = 1$. Опытным путем получено, что значение $\Delta T_р$ колеблется от 50 до 100 К. Таким образом, по формуле (2.66) при $\Delta T_р = 100$ К $z = 14,5$ мм, при $\Delta T_р = 50$ К $z = 58$ мм.

2. Другим подходом к определению величины z является использование зависимости фрагментации от условий теплопередачи. В данном случае размер фрагмента принимают равным удвоенному расстоянию от его центра до поверхности фрагмента, определяемым критерием β, т. е.

$$z = 2r_m, \quad (2.67)$$

где r_m – половина толщины тела.

При низкой скорости отдачи тепла, которая встречается в случае конвекции газа и охлаждения излучением, зависимость критической разности температур между телом и средой можно выразить формулой

$$\Delta T_р = 3,25R^I/(r_m\,k), \quad (2.68)$$

где k – коэффициент теплопередачи на поверхности; R^I – первый критерий термостойкости.

Из уравнений (2.67) и (2.68) следует

$$z = 6,5R^I/(\Delta T_р). \quad (2.69)$$

3. При охлаждении сферических образцов термостойкость выражают формулой

$$\Delta T_р = 2,5R + 5R^I/(r_m\ k), \quad (2.70)$$

где R и R^I – критерии термостойкости.

Подставляя формулу (2.70) в выражение (2.67), находим

$$z = 10R^I\ /(\Delta T_р - 2,5R)k. \quad (2.71)$$

Оценим величину фрагмента по формулам (2.69) и (2.71). При закаливании в воде $k = 4200\div42000$ Вт/(м^2·К). При охлаждении на воздухе с поверхности, нагретой до 1000 °С, на поверхность при 0 °С $k = 140$ Вт/(м^2·К). Так как при термическом нагружении распределение напряжений по своему характеру приближенно похоже на такое же распределение при изгибе, то для периклазовых огнеупоров, принимая $\rho_в^{изг} = 6$ МПа, $E = 8\cdot10^3$ МПа, $\alpha = 13\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$, $\lambda = 3,5$ Вт/(м·К), получим R = 40 К, $R^I = 140$ Вт/м. При охлаждении от 1300 °С $\Delta T_р = 1270$ °С и по формулам (2.69) и (2.71) величина z при воздушном охлаждении составляет 5,1 и 8,5 мм. При водяном охлаждении размер фрагмента значительно меньше (0,02–0,3 мм). Точность приведенных расчетов зависит от надежности значений характеристик теплоотдачи.

4. Величина фрагмента может быть рассчитана по скорости нагрева v:

$$v = R^{II}S/r^2_m, \quad (2.72)$$

где $R^{II} = Ra$; a – температуропроводность.

Из выражений (2.72) и (2.67) находим:

$$z = 2\sqrt{R^{II}S/v}. \quad (2.73)$$

Так, в случае куба $1/S = 0,221$ и для периклазовых огнеупоров, принимая $v = 1$ *К/с* и $a = 1,25\cdot10^{-6}$ м^2/с при 1000 °С, по формуле (2.73) получаем $z = 30$ мм.

Статистическая теория термостойкости, или теория «слабого звена»

Прочность, как известно, носит статистический характер. Это значит, что в отдельных участках напряжения могут быть больше среднего (слабое звено), а в других меньше. Поскольку термостойкость зависит

от прочности, то и термостойкость носит статистический характер. Для ее определения необходимо испытать несколько идентичных образцов (порядка 100) и вычислить статистические характеристики распределения термостойкости. Такие вычисления трудоемки, как и трудоемко испытание большого числа образцов, поэтому статистический метод определения термостойкости применяется редко.

Термостойкость при напряжениях II рода

Напряжения II рода так же, как и I рода, могут быть больше прочности материала. Например, химическое напряжение в периклазохромитовых изделиях при эксплуатации в мартеновских печах, по некоторым данным, в 60–100 раз превосходит напряжения I рода. При создании композиционных материалов из веществ с различными значениями α и E необходимым условием получения высокой термостойкости материалов является соблюдение неравенств, вытекающих из соотношения: $E_1\alpha_1 \approx E_2\alpha_2$, а именно: $\alpha_1 > \alpha_2$ при $E_1 < E_2$ и $\alpha_1 < \alpha_2$ при $E_1 > E_2$, где индексы 1 и 2 относятся к первой и второй фазам.

Определение термостойкости

Термостойкость огнеупоров определяют двумя методами. По первому методу проводят одностороннее нагревание целого изделия при температуре горячего конца 1300 °С и холодного конца при комнатной температуре и затем резко охлаждают изделие в проточной воде, погружая горячий конец в воду на 50 мм. Термостойкость выражают числом теплосмен до потери изделием в массе 20 % – $ТС_{1300}$. Этот метод является стандартным. По второму методу приготавливают кольцо, которое нагревают изнутри. Термостойкость выражают перепадом температур $\Delta T_р$, при котором кольцо разрушится.

Для материалов, у которых лимитирующей стадией термического разрушения является распространение трещин, термостойкость рекомендуется выражать в теплосменах $ТС_{1300}(\chi < 1)$, для гомогенных материалов ($\chi \approx 1$) – по $\Delta T_р$.

2.3.9. Усталость

Огнеупоры часто испытывают циклические нагрузки, сопровождающиеся расширением и сжатием. В некоторых конструктивных элементах кладки изменения размеров огнеупоров не могут быть полностью

компенсированы температурными швами (например, в арочных сводах), и, следовательно, в огнеупорах как бы накапливаются переменные по знаку напряжения.

Циклические нагружения приводят к разрушению при усилиях более низких, чем предел прочности. Поэтому для выявления возможных границ области безопасной работы огнеупоров проводят их испытание при циклически меняющихся напряжениях (максимальные значения которых меньше предела прочности) при различных температурах. Результатом испытаний на динамическую усталость является построение усталостной кривой в координатах $\sigma - N$, где σ – разрушающее напряжение материала после приложения нагрузки; N – число циклов до разрушения. На рис. 2.16 показаны усталостные кривые изделий ПХС при различных температурах.

Кривые получены по результатам следующих испытаний. Образцы одного и того же типа изделий в виде кубиков нагревали в печи с выдержкой 30 мин при заданной температуре до нагружения. При заданной температуре определяли предел прочности при сжатии (средний для 3–8 образцов). Затем образец подвергали циклической нагрузке (сжатию) под давлением $0{,}9\sigma_{сж}$ со скоростью 15 циклов/мин. Циклирование продолжалось вплоть до разрушения образца. Затем испытывали другой образец под нагрузками $0{,}8\sigma_{сж}$, $0{,}7\sigma_{сж}$ и т. д. Нагрузки составляли 70–20 % $\sigma_{сж}$. Такие испытания производили при нескольких температурах.

Усталостные кривые, показанные на рис. 2.16, имеют асимптотический характер. Характеристикой усталости служит некоторое малое напряжение, при котором материал способен выдерживать большое число циклов без разрушения (при данной температуре). Отношение этого значения прочности при 1000 циклов σ' к пределу прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ является характеристикой усталостных свойств материала: $K = (\sigma'\sigma_{сж})\cdot 100$, где K – относительный предел усталости, % при данной температуре.

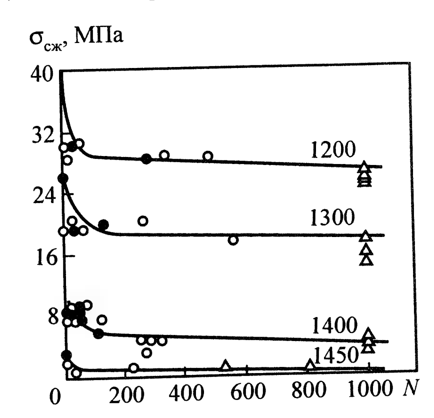


Рис. 2.16. Усталостные кривые огнеупоров ПХС при различных температурах испытания (указаны на кривых, °С):

○ – образец разрушился; ● – среднее значение; △ – образец не разрушился

2.3.10. Термическое старение

Длительная служба огнеупорных конструкционных материалов при высокой температуре часто вызывает их разрушение. Характер этого разрушения отличается от обычного, например шлакоразъедания или растрескивания при термических ударах. В этом случае происходит коренное перерождение структуры, которое сопровождается изменением пористости, прочности, ползучести, термостойкости и других структурно-чувствительных свойств. Такие изменения называют термическим старением.

В кристаллических материалах коренное изменение структуры обусловлено процессом собирательной рекристаллизации: увеличивается размер кристаллов, за счет мелких кристаллов происходят коалесценция пор и сосредоточение их на границах зерен. При термическом старении примеси из кристаллов диффундируют на границы, жидкая фаза также сосредоточивается на границах, в результате чего на стыках и границах зерен образуется межкристаллическая фаза, количество которой увеличивается в процессе старения. Межкристаллическая фаза (непрерывно меняющегося состава) ослабляет связь между кристаллами, что вызывает снижение прочности материала в целом.

В термодинамическом смысле межкристаллическая фаза менее устойчива, и материалы в состоянии термического старения обладают большой испаряемостью несмотря на то, что поверхность или протяженность границ зерен при старении уменьшается. Старение до некоторой степени зависит от начальных свойств. Некоторые искусственно введенные примеси задерживают рост крупных кристаллов и, следовательно, старение.

2.3.11. Релаксация напряжений

Изменение напряжений во времени в упругонапряженном твердом теле называют релаксацией. Напряжение, созданное в теле огнеупора тем или иным путем, с течением времени в изотермических условиях под влиянием процессов, происходящих в теле огнеупора, снижается. Причинами снижения напряжений является изменение структуры, которое обусловливает переход упругих деформаций в пластические при сохранении постоянного значения суммы упругой и пластической деформации, т. е. ε_Σ = const:

$$\varepsilon_\Sigma = \varepsilon_у + \varepsilon_{пл}. \qquad (2.74)$$

где $\varepsilon_у$ и $\varepsilon_{пл}$ – соответственно упругая и пластическая деформации.

Релаксацию характеризуют многими критериями; к огнеупорам применимы следующие:

1. Падение напряжения $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_\tau$, где σ_0 – начальное напряжение; σ_τ – напряжение к моменту времени τ.
2. Ресурс напряжения $R_\tau = 100\sigma_\tau/\sigma_0$.
3. Скорость релаксации $v_р = (\sigma_1 - \sigma_2)/(\tau_2 - \tau_1)$.

Снижение напряжения при релаксации в начальный период времени происходит быстро и нелинейно, затем скорость уменьшается, становится линейной и, наконец, напряжение стабилизируется. Релаксация может протекать одновременно с ползучестью или в «чистом виде» (чистая релаксация). Изучением релаксации напряжений в периклазохромитовых сводовых изделиях установлено, что первоначальное напряжение 0,5 МПа при 1250–1300 °С снижается за 25 ч примерно на 20 %, а при 1350 °С – за 46 ч на 35 %. Затем в обоих случаях напряжение стабилизируется.

Релаксация напряжений является благоприятной для службы огнеупоров, особенно при разогреве футеровки печей. Она способствует повышению термической стойкости.

2.4. Теплофизические свойства

2.4.1. Теплоемкость

Под теплоемкостью тела понимают количество теплоты, затрачиваемое на повышение температуры единицы массы на один градус. Различают истинную (при данной температуре) и среднюю (в интервале температур) теплоемкость. Теплоемкость – функция строения вещества и агрегатного состояния. С повышением температуры от 0 К теплоемкость сначала быстро возрастает, а затем, после так называемой температуры Дебая $T_Д = (0{,}2–0{,}5)T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления, слабо зависит от температуры (рис. 2.17).

На рис. 2.18 показано соотношение между дебаевской температурой $T_Д$ и шириной запрещенной зоны E_g для

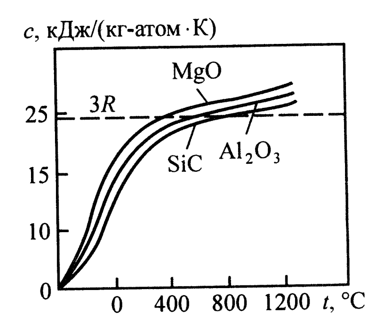


Рис. 2.17. Зависимость атомной теплоемкости *c* некоторых керамических материалов от температуры (по Кингери); *R* – универсальная газовая постоянная

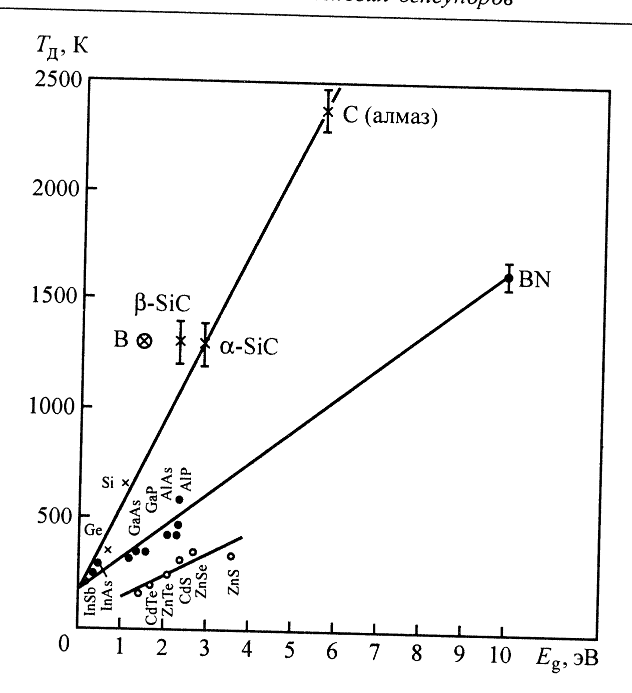


Рис. 2.18. Соотношение между дебаевской температурой $T_Д$ и шириной запрещенной зоны E_g:

× – элементы IV группы и соединения типа $A^{IV}B^{IV}$; • – соединения типа $A^{III}B^{V}$; ○ – соединения типа $A^{II}B^{VI}$

некоторых соединений. Дебаевская температура – это удобная относительная полуколичественная характеристика таких свойств материала, как его температура плавления, твердость, теплопроводность, одним словом – «сопротивляемость». Материалы IV группы Периодической системы Д.И. Менделеева имеют высокие значения отношения дебаевской температуры к ширине запрещенной зоны. У соединений типа $A^{III}B^{V}$ эти отношения ниже, а у соединений типа $A^{II}B^{VI}$ – еще ниже. Вещества с высоким отношением дебаевской температуры к ширине запрещенной зоны обладают высокой химической и термической устойчивостью. По закону Дюлонга и Пти, грамм-атомная теплоемкость всех твердых тел примерно одинакова и составляет 25,116 Дж/(г-атом·К). Такую теплоемкость имеет большинство оксидов и карбидов при 1000 °С. У огнеупоров удельная теплоемкость составляет 0,84–0,96 Дж/(кг·К).

Теплоемкость огнеупоров c_p удовлетворительно описывается аддитивной формулой

$$c_p = \sum_{i=1}^{n} c_i m_i, \quad (2.75)$$

где c_i – удельная теплоемкость i-й фазы; m_i – массовая доля i-й фазы, $\sum m_i = 1$.

Средняя удельная теплоемкость динасовых (20–800 °С), шамотных (20–1700 °С), периклазовых (20–800 °С) и форстеритовых изделий составляет соответственно 1,04, 1,14, 1,16 и 1,26 кДж/(кг·К).

Зависимость средней теплоемкости муллита от температуры имеет линейный характер и составляет при –125 °С 0,413, при 25 °С 0,78 и при 1000 °С 1,26 Дж/(г·К). Выше >1100 °С наблюдаются слабое ступенчатое увеличение c_p и приращение Δc_p в пределах 0,03–0,1 Дж/(г·К).

2.4.2. Температурный коэффициент линейного расширения

Температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) называют увеличение линейных размеров тела при нагревании на 1 К (α, $К^{-1}$). Он зависит от строения кристаллической решетки и сил связи между атомами, молекулами или ионами. Типичная величина α оксидов с плотной упаковкой при комнатной температуре составляет $6\cdot10^{-6}$–$8\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$ и возрастает при повышении температуры до $10\cdot10^{-6}$–$15\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$. У силикатов α значительно ниже: например, у кварцевого стекла он осталяет $0{,}5\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$. Объемное расширение тела β при нагревании на 1 К примерно в 3 раза больше линейного: β = 3α. Это соотношение справедливо для аморфных тел и кристаллов с кубической решеткой.

У анизотропных кристаллов величина α в различных направлениях неодинакова, что существенно влияет на свойства кристаллических тел. Ниже приведены средние значения температурных коэффициентов линейного расширения (α, $10^{-6}К^{-1}$) некоторых тугоплавких оксидов, карбидов и огнеупоров в интервале 0–1000 °С:

Al_2O_3	8,8	$ZrSiO_4$	4,2
BeO	9,0	SiC	4,7
MgO	13,5	ZrO_2 (стаб)	10,0
$3Al_2O_3\cdot2SiO_2$	5,3	SiO_2 (стекло)	0,5
ThO_2	9,2	TiC	7,4
$MgOAl_2O_3$	7,6	Cr_2O_3	9,6

Периклазовые	13–15	Корундовые	8,0–8,8
Динасовые	11,5–13	Муллитокорундовые	7,0–7,5
Хромитовые	9–11	Муллитовые (70 % Al_2O_3)	5,5–5,8
Полукислые	7–9	Каолиновые	4,5–5,5
		Шамотные	4,6–6,0

Различия в ТКЛР вдоль кристаллических осей фаз, входящих в состав огнеупора, приводят к возникновению в них значительных локальных внутренних напряжений и микротрещин. Значения ТКЛР (α) фаз обычных огнеупоров в направлении кристаллографических осей *a*, *b* и *c* приведены в табл. 2.2. Чем больше анизотропия теплового расширения, тем большие напряжения возникают в огнеупорах при резких колебаниях температуры. Даже в изделиях из периклаза и шпинели, соответственно имеющих значения $14{,}5\cdot10^{-6}$ и $8{,}0\cdot10^{-6}\,K^{-1}$ и относящихся к минералам кубической сингонии, имеются макротрещины из-за различий ТКЛР, что обусловливает повышенную термостойкость, как у периклазохромитовых изделий – ПХС. С повышением температуры анизотропия α уменьшается (кристалл становится симметричным). Наиболее анизотропны по α материалы слоистого строения – графит, слюды. У сильно анизотропных веществ значение α в одном из направлений может быть отрицательным. У многофазных материалов среднее значение α может быть определено по формуле

$$\alpha_{ср} = \frac{\alpha_1 K_1 F_1/\rho_1 + \alpha_2 K_2 F_2/\rho_2 + \ldots}{K_1 F_1/\rho_1 + K_2 F_2/\rho_2 + \ldots} = \frac{\sum \alpha_i K_i F_i/\rho_i}{\sum K_i F_i/\rho_i}, \quad (2.76)$$

Таблица 2.2. Значения α огнеупорных фаз в направлении кристаллографических осей

Фаза	α, $10^{-6}\,K^{-1}$, по оси		
	a	*b*	*c*
Корунд	10,6	–	11,9
Муллит	5,2	7,1	2,4
Форстерит	7,6	13,6	12,0
Кварц	14,0	–	9,0
Рутил	7,1	–	9,2
Титанат алюминия	11,8	19,4	–2,6

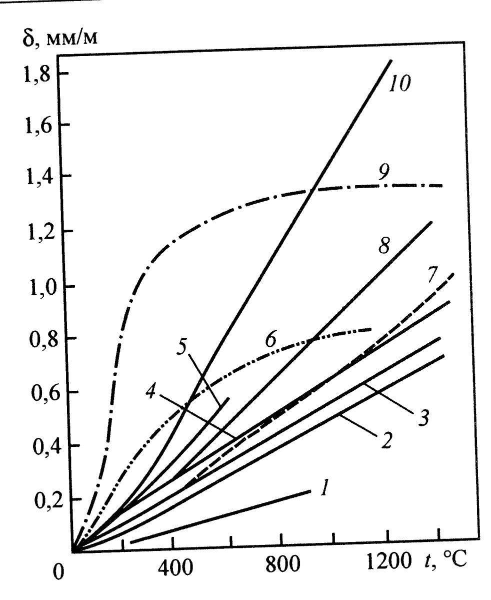


Рис. 2.19. Кривые линейного расширения некоторых δ огнеупорных изделий:

1 – диатомитовые; *2* – карбидкремниевые; *3* – шамотные с повышенным содержанием глинозема; *4* – строительный кирпич; *5* – шамотные с повышенным содержанием кремнезема (полукислые); *6* – шамотные; *7* – высокоглиноземистые; *8* – хромомагнезитовые; *9* – динасовые; *10* – магнезитовые

где K_i – коэффициент всестороннего сжатия, $K_i = E/[3(1-\mu)]$; E – модуль упругости; μ – коэффициент Пуассона[1], F_i – массовая доля *i*-й фазы (в долях единицы); ρ_i – плотность *i*-й фазы, г/см³.

Поры не влияют на α, если непрерывной средой являются твердые фазы[2]. Если материал состоит из слабо связанных частиц и непрерывной средой являются поры, то величина α в некоторой степени зависит от размера частиц, степени их сцепления и анизотропии.

Термическое расширение является упругим и оно полностью обратимо. Действительные ТКЛР огнеупорных изделий определяют путем дилатометрических измерений или рентгеноструктурным анализом. Шамотные, высокоглиноземистые и периклазовые огнеупоры в отличие от полукислых и динасовых характеризуются равномерностью расширения. Динасовые огнеупоры резко расширяются при нагревании до 700 °С, выше этой температуры динас расширяется незначительно и плавно (рис. 2.19).

Термическое расширение огнеупорных изделий в кладке вызывает механические напряжения. Для снижения напряжений в кладке оставляют температурные швы.

Ниже приведены принимаемые предельные расширения огнеупоров в интервале температур от 20 до 1000 °С, %:

[1] Для огнеупоров ориентировочно $\mu_1 \gg \mu_2$, и в формуле (2.76) вместо K_i можно использовать E_i.

[2] Например, ТКЛР плотного динаса и легковесного одинаков.

Шамотные	0,5–0,7
Динасовые	1,2–1,4
Периклазовые	1,3–1,4
Хромопериклазовые	0,8–0,9
Форстеритовые	1,1

Толщину температурных швов на 1 м погонной длины шамотной кладки принимают равной 5,2–7,8, динасовой 10,4–15,6, периклазовой 20,8, хромопериклазовой 15,6, корундовой 14,2 мм. Температурные швы можно заполнять горючими материалами (картоном, листами полистирола и т. п.), сжимаемыми материалами (каолиновой ватой, войлоком и т. п.).

2.4.3. Теплопроводность

Огнеупорные материалы являются гетерогенными пористыми телами, теплопроводность которых зависит от структуры и механизма теплопереноса. Поэтому вводят понятие «эффективная теплопроводность».

Эффективная теплопроводность огнеупорных материалов $\lambda_{огн}$ определяется теплопроводностью твердой фазы $\lambda_{тв}$ и теплопередачей через пору с теплопроводностью $\lambda_{пор}$:

$$\lambda_{огн} = \lambda_{тв} + \lambda_{пор(газ)}. \qquad (2.77)$$

Теплопроводность собственно твердой фазы является суммой кондуктивной $\lambda_{конд}$ и радиационной $\lambda_{изл}^{тв}$ теплопроводности:

$$\lambda_{тв} = \lambda_{конд} + \lambda_{изл}^{тв}. \qquad (2.78)$$

В твердых телах кондуктивная теплопроводность передается упругими колебаниями решетки. Эти колебания апериодичны, они, как говорят, квантуются. По аналогии с фотонами в теории света кванты передачи тепла называют фононами, а теплопроводность – фононной. Теплопроводность зависит от атомной массы катиона. У некоторых огнеупорных оксидов кондуктивная теплопроводность при низких температурах высока и составляет примерно 10 Вт/(м·К), у некоторых оксидов (Al_2O_3, MgO, CaO, Cr_2O_3, BeO, UO_2 и др.) с повышением температуры теплопроводность снижается ($\lambda_{конд}$~T^{-1}). Зависимость кондуктивной теплопроводности от температуры определяется законом Эйкена:

$$\lambda_{конд} \approx 1/(K_1 T) + K_2, \qquad (2.79)$$

где K_1 и K_2 – константы, T – температура.

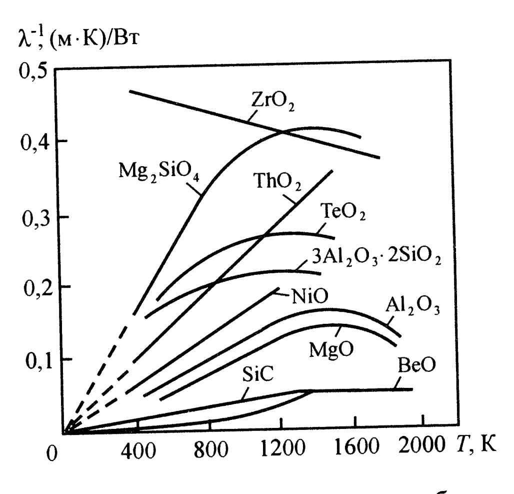


Рис. 2.20. Температурная зависимость обратной теплопроводности тугоплавких соединений (по Кингери); ZrO_2 – стабилизирован

Для большинства тугоплавких оксидов формула Эйкена вполне приемлема в интервале температур от комнатной до 800 и даже 1300 К (рис. 2.20). Из рис. 2.20 следует, что теплопроводность оксидов и карбидов с легкими катионами оказывается больше, чем у веществ с катионами, обладающими большой атомной массой. Точно так же кристаллы с более сложным строением решетки имеют более низкую теплопроводность. Например, теплопроводность муллита ниже, чем у диоксида кремния и оксида алюминия.

Теплопроводность оптически анизотропных монокристаллов, как и их тепловое расширение, анизотропна. Разница в теплопроводности параллельно длинной оси и перпендикулярно ей с повышением температуры снижается. Теплопроводность огнеупорных изделий также анизотропна и объясняется анизотропией текстуры, получающейся при прессовании.

Теплопроводность кристаллических тел с повышением температуры снижается, но при высокой температуре (1500–1600 °С) несколько увеличивается, что вызвано ростом теплопередачи излучением. Теплопроводность стеклообразных аморфных материалов (жидкой фазы) с повышением температуры увеличивается, начиная с 1500 °С – более резко из-за увеличения излучения. Теплопроводность огнеупоров зависит от составляющих фаз и характера их текстуры (см. рис. 2.3). В двухфазных (многофазных) материалах общая величина теплопроводности близка к теплопроводности той фазы, которая является сплошной средой, матрицей.

Теплопроводность пор аддитивна собственно теплопроводности газа, заключенного в порах, конвективной теплопроводности и теплопроводности излучения газа:

$$\lambda_{пор} = \lambda_{газ} + \lambda_{изл}^{пор}. \qquad (2.80)$$

Зависимость теплопроводности от пористости при температуре до 500 °С выражается уравнением

$$\lambda_п = \lambda_0(1 - aП), \qquad (2.81)$$

где $\lambda_п$ – теплопроводность пористого материала; λ_0 – теплопроводность материала с нулевой пористостью; $П$ – общая пористость; a – коэффициент, значение которого зависит от пористости:

$П$	≤0,1	0,1–0,15	0,15–0,20	0,20–0,25
a	1,5	2,0	2,4	2,6

При более высокой температуре на общую теплопроводность существенно влияет передача тепла излучением. Излучающая способность пор пропорциональна размеру их и температуре в третьей степени ~$(d_п T^3)$ и определяется формулой Лобба

$$\lambda_{изл}^{пор} = 4\sigma\varepsilon d Г T^3, \qquad (2.82)$$

где ε – степень черноты стенок пор, для большинства оксидов ε = 06÷0,8; $Г$ – геометрический фактор, для сферических пор $Г$ = 2/3, для цилиндрических, у которых ось параллельна тепловому потоку, $Г$ = 1/4; d – размер пор; T – температура; σ – коэффициент излучения абсолютно черного тела (универсальная постоянная Стефана-Больцмана), $\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴). Конвективная составляющая газа в поре проявляется при размере их лишь более 1 мм и поэтому не учитывается.

Зависимость теплопроводности, Вт/(м·К), от температуры без учета анизотропии и размера пор оценивается эмпирическими формулами: для шамотных огнеупоров $\lambda_t = (0{,}6 + 0{,}00055t)\ 1{,}163$, для динасовых $\lambda_t = (0{,}7 + 0{,}00065\ t)\ 1{,}163$, для периклазовых $\lambda_t = (5{,}3 - 0{,}0023\ t)\ 1{,}163$.

В табл. 2.3 приведены некоторые характерные значения теплопроводности. Самую низкую теплопроводность имеет вакуум и близкую к ней – воздух; теплопроводность воздуха при 100 °С составляет 0,0306, при 1000 °С 0,0788 Вт/(м·К), теплопроводность воды при 100 °С 0,656 Вт/(м·К). Наименьшая теплопроводность кристаллов 1,455 Вт/(м·К).

В процессе длительной службы в условиях примерно постоянных температур теплопроводность огнеупоров повышается на 10–15 %, а в условиях переменных температур – понижается. Каолиновая вата при кажущейся плотности 200 кг/м³ в интервале 100–600 °С имеет теплопроводность около 0,116 Вт/(м·К), при меньшей кажущейся плотности (от 200 до 50 кг/м³) увеличиваются объем и размер пор, что обусловливает повышение конвективной и излучающей составляю-

Таблица 2.3. **Теплофизические свойства огнеупоров**

Огнеупорные изделия	Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре, °С			Теплоемкость, кДж/(кг·К), при температуре, °С			Кажущаяся плотность, г/см³	Температуропроводность, м²/с, при температуре, °С		
	20	500	1000	20	500	1000		20	500	1000
Шамотные	1,16	1,34	1,51	0,83	1,0	1,08	2,0	0,7	0,67	0,7
Динасовые	1,16	1,40	1,63	0,79	0,96	1,0	1,9	0,77	0,77	0,86
Периклазовые	5,82	4,66	3,5	0,92	1,08	1,08	2,6	2,42	1,66	1,25
Корундовые	29,1	10,04	5,82	0,83	1,0	1,08	3,8	9,2	2,74	1,42

щих теплопроводности. Теплопроводность ваты кажущейся плотностью 50 кг/м³ при 600 °С составляет 0,2 Вт/(м·К), с увеличением кажущейся плотности (>400 кг/м³) теплопроводность увеличивается и становится равной теплопроводности ультралегковесных шамотных изделий.

Эффективная теплопроводность насыпных зернистых материалов до 1000 °С практически не зависит от материала частиц и определяется их размером, а при температурах до 100–200 °С не зависит и от размера частиц и составляет примерно 0,23 Вт/(м·К).

Теплопроводность и температуропроводность полых корундовых сфер (97 % Al_2O_3) плотностью 0,31 г/см³ с пределом прочности при сжатии 2,5 МПа при атмосферном давлении гелия приведены ниже:

T, К	1000	1500	2000
a, мм²/с	1,6	1,6	~2,0
λ, Вт/(м·К)	0,40	0,62	0,85

Теплопроводность пористых огнеупорных материалов в вакууме ($1{,}33 \cdot 10^{-2}$ Па) снижается примерно на 20 % во всем температурном интервале.

2.4.4. Температуропроводность

Температуропроводность a, м²/с, характеризует скорость распространения температуры и определяется по формуле

$$a = \lambda / c\rho_{каж}, \qquad (2.83)$$

где λ – теплопроводность; $\rho_{каж}$ – кажущаяся плотность; c – теплоемкость.

Характеристика теплофизических свойств распространенных видов огнеупоров приведена в табл. 2.3.

2.4.5. Теплоаккумулирующая способность

Способность огнеупора брать (аккумулировать) на себя при нагревании и отдавать при охлаждении теплоту выражается теплоаккумулирующей способностью b, Вт·с^{0,5}/(м^2·K):

$$\beta = \sqrt{\lambda c \rho}, \tag{2.84}$$

где λ – теплопроводность; c – удельная теплоемкость; ρ – плотность.

Коэффициент аккумуляции тепла огнеупора является комплексной характеристикой и в большей степени отражает способность материала к длительной работе. Величина b непосредственно связана с рабочей температурой эксплуатации. Для каждого вида огнеупора в интервале от 500–600 до 1000–1200 °С ее изменение колеблется в пределах ±10 %. Средняя величина коэффициента аккумуляции $b_{ср}$ от рабочей температуры эксплуатации огнеупорных изделий может быть представлена графически (рис. 2.21) и выражена уравнением

$$b_{ср} = 0{,}093\exp(0{,}004T), \tag{2.85}$$

где $b_{ср}$ – среднее значение коэффициента аккумуляции тепла огнеупором в интервале 600–1200°С; T – рабочая температура эксплуатации огнеупора.

Чем меньше $b_{ср}$, тем ниже T и тем меньше его плотность (рис. 2.22), а следовательно, и его прочность. Взаимосвязь между $b_{ср}$ и кажущейся

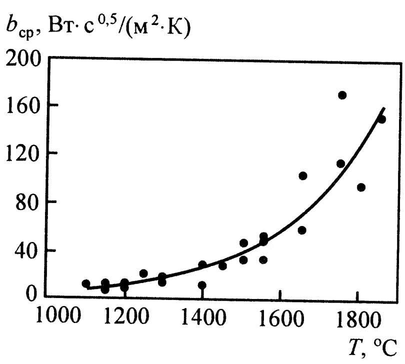


Рис. 2.21. Зависимость $b_{ср}$ от T

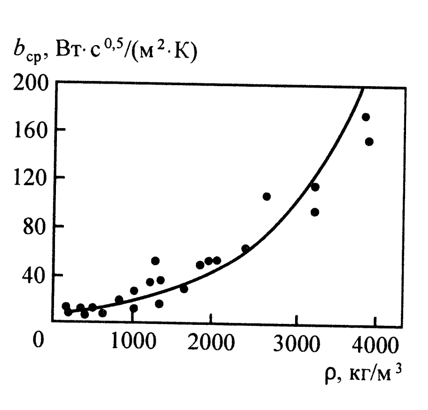


Рис. 2.22. Зависимость $b_{ср}$ от ρ_{κ}

плотностью ρ_{κ} огнеупорного материала, показанная на рис. 2.22, описывается уравнением

$$b_{ср} = 8{,}531\exp(0{,}0008\rho_{\kappa}), \tag{2.86}$$

где $b_{ср}$ – среднее значение коэффициента аккумуляции тепла огнеупором в интервале 600–1200 °С; ρ_{κ} – кажущаяся плотность огнеупора.

Наименьшей аккумулирующей способностью обладают легковесные и волокнистые огнеупорные материалы.

2.4.6. Испарение

При 1600–1800 °С огнеупоры начинают испаряться. Переход твердых огнеупоров в газообразное состояние сопровождается рядом сложных физико-химических процессов (сублимацией, диссоциацией). В отсутствии расплавленных металлов и шлаков поведение индивидуальных оксидов в вакууме при высоких температурах описывается реакциями сублимации (А) и термической диссоциации (Б) и (В):

$$<Me_xO_y> \to (Me_xO_y) \quad (А)$$

$$<Me_xO_y> \to <Me_xO_{y'}> + y''(O)$$

$$<Me_xO_y> \to <Me_xO_{y'}> + y''/2(O_2) \quad (Б)$$

$$<Me_xO_y> \to <Me_xO_{y''}> + (Me_{x''}O_{y''})$$

$$<Me_xO_y> \to x(Me) + y(O) \quad (В)$$

$$<Me_xO_y> \to x(Me) + y/2(O_2)$$

В равновесном паре содержатся многочисленные соединения. Над тугоплавкими оксидами находятся молекулы оксида, металлов, кислорода (наряду с атомарным кислородом), субоксидов, газообразные полимерные молекулы. При диссоциации MgO, SiO_2, MnO, FeO, ZnO в газовой фазе превалирует молекулярный кислород, а при диссоциации ThO_2, HfO_2, ZrO_2, Al_2O_3, BeO, CaO, оксидов лантаноидов – атомарный кислород. Соотношение между сублимацией и диссоциацией в общем зависит от соотношения теплот испарения $\Delta H_{исп}$ и диссоциации D_0 (табл. 2.4). По мере увеличения номера группы, к которой принадлежит металл оксида, возрастает количество газовых молекул оксида в его парах и соответственно уменьшается число свободных атомов в парогазовой фазе.

Таблица 2.4. **Теплоты испарения и диссоциации оксидов металлов и состав газовой фазы над оксидом**

Оксид	$\Delta H_{исп}$, кДж/моль	D_0, кДж/моль	Состав газовой фазы*, %					
			Me	O	O_2	*MeO*	Me_2O_3	MeO_2
MgO	568986	418680	63,33 / 47,7	9,15 / 10,5	27,2 / 20	0,32 / 20,8	–	–
CaO	574010	481482	44,6 / 24,5	37,2 / 16,1	3,7 / 4,2	14,5 / 55,2	–	–
BaO	422867	573592	$5{,}6\cdot10^{-4}$ / 0,1	$2{,}1\cdot10^{-4}$ / 0,053	$1{,}7\cdot10^{-4}$ / 0,023	99,94 / 99,53	0,06 / 0,26	–
Al_2O_3	485669	682448	40 / 38,6	60 / 57,36	$3{,}1\cdot10^{-3}$ / 1,38	$1{,}8\cdot10^{-3}$ / 1,93	$8\cdot10^{-10}$ / $9{,}1\cdot10^{-3}$	–
ZrO_2	741064	1449411	–	37,9 / 43,5	–	37,9 / 43,55	–	4,2 / 12,9

* В числителе – при 1000 K, в знаменателе – при 2000 K.

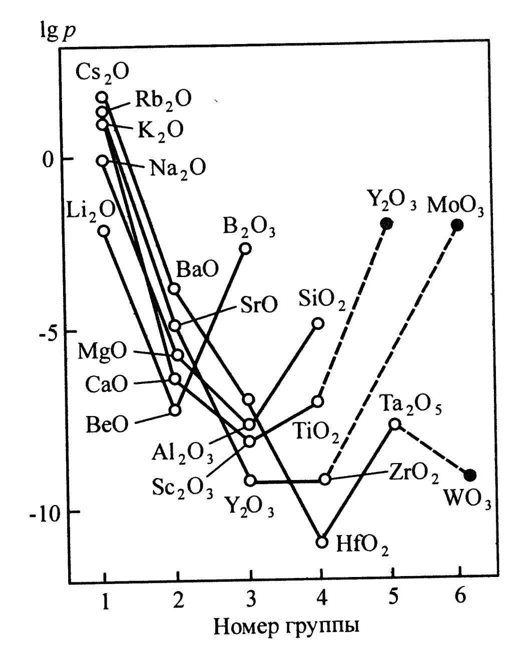


Рис. 2.22. Летучесть оксидов при 1000 (•) и 2000 K (○), выраженная через логарифм упругости пара, в зависимости от номера группы в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева

Представление о степени термической диссоциации (сумме продуктов сублимации и диссоциации) разных оксидов дает рис. 2.23. Диссоциация оксидов, имеющих сложную кристаллическую решетку (например, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2), возрастает с понижением температуры их плавления. Для более простых кристаллических решеток (например, CaO, MgO) указанная закономерность не наблюдается. Наиболее стабильны оксиды металлов, расположенные в середине Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Парциальное давление при инвариантной реакции описывается формулой Герца–Кнудсена

$$p = J\sqrt{2\pi RT/M}, \qquad (2.87)$$

где $J = q/(S\tau)$ – скорость диффузии пара через отверстие ячейки Кнудсена; q – количество испарившегося вещества; S – площадь отверстия ячейки Кнудсена; (S – площадь поверхности образца при испарении в объеме печи); M – молекулярная масса; τ – время.

Скорость испарения огнеупоров определяют опытным путем при нагревании и непрерывном взвешивании образца в среде воздуха или вакуума. Потери массы образцом относят к наружной поверхности огнеупора, г/(см^2·с). В порах, особенно мелких, устанавливается равновесное давление паров и поэтому принимают, что вещество на поверхности пор в объеме огнеупора не участвует в испарении. В табл. 2.5 приведена характеристика испаряемости промышленных огнеупоров при 1600 °C в вакууме (0,01 Па).

Таблица 2.5. **Испаряемость промышленных огнеупоров**

Огнеупоры	Открытая пористость, %	Скорость спарения, г /(см²·с) 10^{-8}
Шамотные	16	1,4
Каолиновые	13	1,0
Муллитовые	16	0,25
Периклазовые	22	0,8
	12	0,3
Хромитопериклазовые	22	3,5

В воздухе огнеупоры испаряются примерно в 10 раз медленнее; скорость испарения находится в пределах ($1\cdot10^{-7}$–$5\cdot10^{-7}$ г/(см^2·с)).

2.4.7. Термогазостабильность

Под термогазостабильностью понимают устойчивость огнеупоров в переменных окислительно-восстановительных условиях при постоянной или переменной температуре. Переменная окислительно-восстановительная среда вызывает изменение стехиометрии оксидов переменной валентности и соответствующее изменение ионного радиуса их катионов, что расшатывает структуру оксидов. Испарение оксидов в восстановительный период вызывает увеличение пористости и снижение прочности.

Опытами по термоциклированию в переменных газовых средах, проведенными с муллитокорундовыми огнеупорами (79–80 % Al_2O_3) в промышленных условиях, установлены резкие изменения свойств по глубине изделия. После 3700 циклов при 1200–1500 °С при длительности периода нагрева в воздушной среде 20 мин и такой же длительности конверсии в восстановительной среде (80–85 % H_2 и 8–12 % СО) свойства огнеупора изменяются. Муллит в наружных слоях огнеупора полностью исчезает, в то время как количество корунда возрастает до 97 %; содержание SiO_2 уменьшается до 3 %. Происходит циклическое изменение пористости. В восстановительный период увеличение пористости происходит на большую величину, чем ее уменьшение в окислительный период. Установлено, что на термостабильность огнеупора влияют пористость, структура пор, их размер и распределение, а также газопроницаемость.

2.5. Электрическая проводимость

Электрофизические свойства огнеупорных материалов определяются набором параметров: электрической проводимостью, диэлектрической проницаемостью, электрической прочностью, магнитными и другими свойствами. Наибольшее значение для массовых огнеупоров имеет электрическая проводимость.

В отношении прохождения электрического тока все твердые тела в нормальных условиях подразделяются на проводники, полупроводники и диэлектрики. Отношение к той или иной группе определяется величиной удельной электрической проводимости σ, См/м (Сименс на метр). Для твердых диэлектриков различают объемную и поверхностную проводимость. Сравнительную оценку объемной и поверхностной проводимости материалов проводят по значениям удельного объемного сопротивления ρ_V и удельного поверхностного сопротивления ρ_S. Удельное объемное сопротивление ρ_V равно электрическому сопротивлению куба с ребром в 1 м, мысленно вырезанного из исследуемого материала, $[\rho_V]$ = Ом·м.

Для плоского образца материала, находящегося в однородном поле, удельное объемное сопротивление его рассчитывают по формуле

$$\rho_V = R_V S/h, \tag{2.88}$$

где R_V – объемное сопротивление образца; S – площадь электрода; h – толщина образца, м.

Удельное поверхностное сопротивление ρ_S рассчитывают по формуле

$$\rho_S = R_S d/l, \tag{2.89}$$

где R_S – поверхностное сопротивление образца; d – площадь электродов; l – расстояние между электродами.

Природа электрической проводимости твердых оксидов зависит от типа носителя заряда – ионов или электронов. Различают материал с ионной проводимостью – анионной, катионной или смешанной; электронной проводимостью p-типа, n-типа и смешанной, с ионно-электронной проводимостью σ. Электрическая проводимость определяется по закону Ома как

$$\sigma = 1/\rho = j/E, \tag{2.90}$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление; j – плотность тока, зависящая от типа и числа заряженных частиц; E – напряженность электрического поля. В системе СИ электрическая проводимость имеет размерность Ом$^{-1}$·м$^{-1}$ = См (Сименс).

Общая электрическая проводимость является суммой составляющих ее ионной $\sigma_и$, электронной $\sigma_э$ и дырочной $\sigma_д$ проводимостей:

$$\sigma = (\sigma_и + \sigma_э + \sigma_д). \tag{2.91}$$

Электрическая проводимость огнеупорных материалов зависит от ряда факторов: температуры, наличия примесей, микроструктуры, парциального давления кислорода в газовой фазе и др.

Изменение электрической проводимости с температурой описывается полуэмпирическим уравнением

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right) + \sigma_2 \exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right), \tag{2.92}$$

где Q_1 и Q_2 – соответственно энергии активация собственной и примесной проводимости; σ_1 и σ_2 – собственная и примесная проводимость; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Графическая зависимость проводимости от температуры показана на рис. 2.24. Так как $Q_1 > Q_2$, то при невысоких температурах преобладает примесная проводимость. Экспериментально установлено, что $Q_1/Q_2 \approx 0{,}5$, а $\sigma_2/\sigma_1 \approx 10^{-5}$. Численные значения коэффициентов в значительной степени зависят от вида и структуры материала. Как следует из уравнения (2.92), электрическая проводимость увеличивается с повышением температуры. На рис. 2.25 показаны примеры температурной зависимости коэффициентов самодиффузии ионов или атомов.

В обычных условиях подавляющее большинство огнеупоров являются диэлектриками. Выше 1500 °С по величине электрической проводимости огнеупоры условно можно отнести к полупроводникам. Огнеупорные изделия являются многофазными гетерогенными системами, электрическая проводимость которых определяется фазовым составом. В связи с этим электрическая проводимость промышленных огнеупоров, выпускаемых на основе природного сырья, значительно выше, чем у аналогичных огнеупорных материалов из чистых оксидов.

Электрическая проводимость кремнеземистых огнеупоров в интервале 500–1500 °С (рис. 2.26) определяется проводимостью кварца, кристобалита, тридимита и стекловидной фазы. Чем меньше примесей, тем меньше количество стекловидной фазы и, как правило, ниже проводимость огнеупоров. Электропроводимость динасовых огнеупоров составляет при 1000 °С примерно 0,1 мкСм/м, при 1500 °С – 1 мкСм/м.

Проводимость алюмосиликатных огнеупоров зависит от содержания Al_2O_3; с увеличением Al_2O_3 проводимость огнеупора снижается (рис. 2.27). В среднем величина проводимости при 1000 °С равна

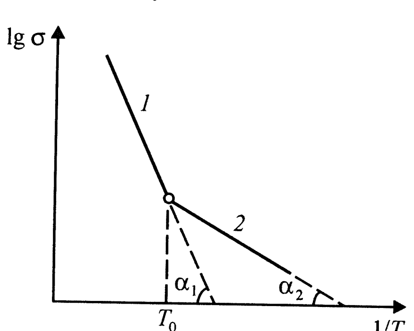


Рис. 2.24. Температурная зависимость проводимости примесного ионного проводника огнеупорного материала:

1 – собственная проводимость; *2* – примесная

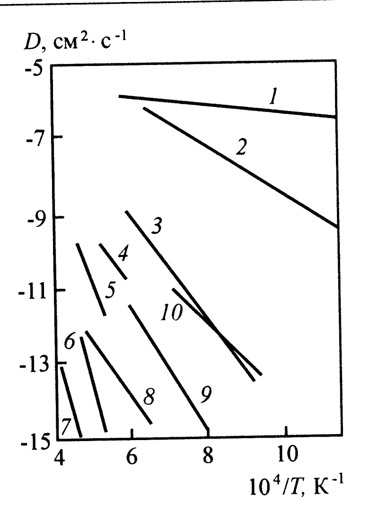


Рис. 2.25. Температурная зависимость коэффициентов диффузии D ионов и атомов разных веществ:

1 – K^+ в β-Al_2O_3; *2* – O^{2-} в $Zr_{0,86}Ca_{0,14}O_{1,86}$; *3* – Zn^{2+} в ZnO; *4* – Mg^{2+} в MgO; *5* – Al^{3+} в Al_2O_3; *6* – O^{2-} в Al_2O_3; *7* – C в графите; *8* – O^{2-} в MgO; *9* – O^{2-} в ZnO; *10* – Ni^{3+} в NiO

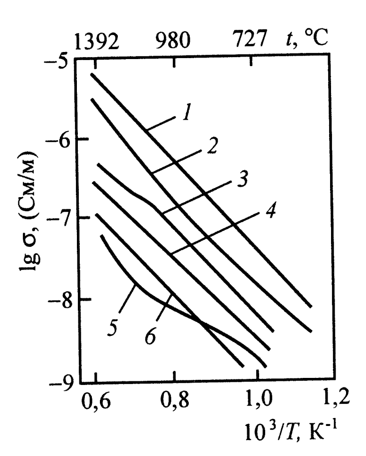


Рис. 2.26. Температурная зависимость электропроводимости динасовых огнеупоров с различным содержанием SiO_2, мас. %:

1 – 96; *2* – 97; *3* – 95,4; *4* – 95,7; *5* – 100; *6* – 96,1

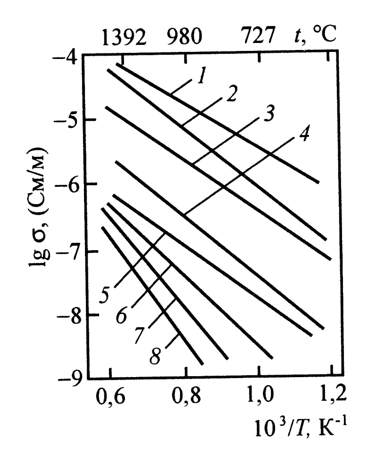


Рис. 2.27. Температурная зависимость электропроводимости алюмосиликатных огнеупоров с различным содержанием Al_2O_3, мас. %:

1 – 80; *2* – 60; *3* – 62; *4* – 64; *5* – 70; *6* – 85; *7* – 91; *8* – 98,3

1 мкСм/м, при 1500 °С 70 мкСм/м. При высоких температурах шамотные и муллитокремнеземистые огнеупоры имеют высокую величину проводимости и не рекомендуются для теплоизоляции при повышенных напряжениях.

Проводимость периклазовых, периклазошпинелидных и периклазосиликатных огнеупоров с повышением температуры увеличивается более значительно, чем у динасовых и алюмосиликатных. Наиболее низкую проводимость имеют периклазовые огнеупоры, при 1000 °С она составляет около 10^{-8} См/м, а при 1500 °С 1 мкСм/м. Проводимость периклазохромитовых огнеупоров при 1000 °С составляет примерно $\sim 10^{-7}$ См/м, а при 1500 °С $5 \cdot 10^{-4}$ См/м, в то время у хромитопериклазовых огнеупоров этот показатель составляет соответственно 10^{-6} и $5 \cdot 10^{-3}$ См/м.

2.6. Взаимодействие огнеупоров со шлаками, металлами и газами

2.6.1. Химическая стойкость

Под химической стойкостью понимают способность огнеупоров не разрушаться в результате различных химических реакций – коррозии. Коррозия заключается в растворении огнеупора, т. е. в переходе его из твердого состояния в жидкое. Примерно 2/3 огнеупоров разрушаются химическим путем. Взаимодействие огнеупоров со шлаками, пылью, газами, расплавами металлов и другими веществами (такие вещества называют собирательным термином – корродиенты) протекает неодинаково. Взаимодействие огнеупоров со шлаками и металлами в рамках физико-химических представлений (без учета структуры изделий) оценивают разными критериями.

Термодинамический критерий. ΔG_T^0 – изменение энергии Гиббса между огнеупорами и корродиентами. Результаты термодинамических расчетов позволяют определить принципиальную возможность и вероятное направление реакций по знаку и величине ΔG_T^0. При $\Delta G_{298}^0 > 0$ реакция неосуществима в стандартных условиях, но возможна при других температурах и давлениях, при непрерывном удалении продуктов из зоны реакции.

Для условий, когда металл и оксид являются чистыми фазами и не образуют растворов, величина ΔG_T^0 связана с равновесным давлением кислорода в системе простым соотношением:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{1}{(P_{O_2})_{MeO}} = RT \ln (P_{O_2})_{MeO}. \qquad (2.93)$$

Чем прочнее оксид металла, тем меньше $(P_{O_2})_{MeO}$ и тем больше $|\Delta G_T^0 < 0|$ для реакции образования оксида. Используя значение ΔG_T^0 для реакций образования оксидов (рис. 2.28), можно сравнивать их стойкость при разных температурах.

Энергетический критерий $\Delta U_{ат}$ – разность между энергией единичной связи металла огнеупора с кислородом и энергией связи металла корродиента с кислородом, т. е. разница между энергиями атомизации реагирующих веществ. Коррозия огнеупора будет меньше, если энергия атомизации оксида огнеупора будет больше энергии атомизации оксида корродиента.

Электрохимический критерий φ_{Me}^0. Взаимодействие оксидов огнеупора и корродиента определяется положением их катионов в ряду на-

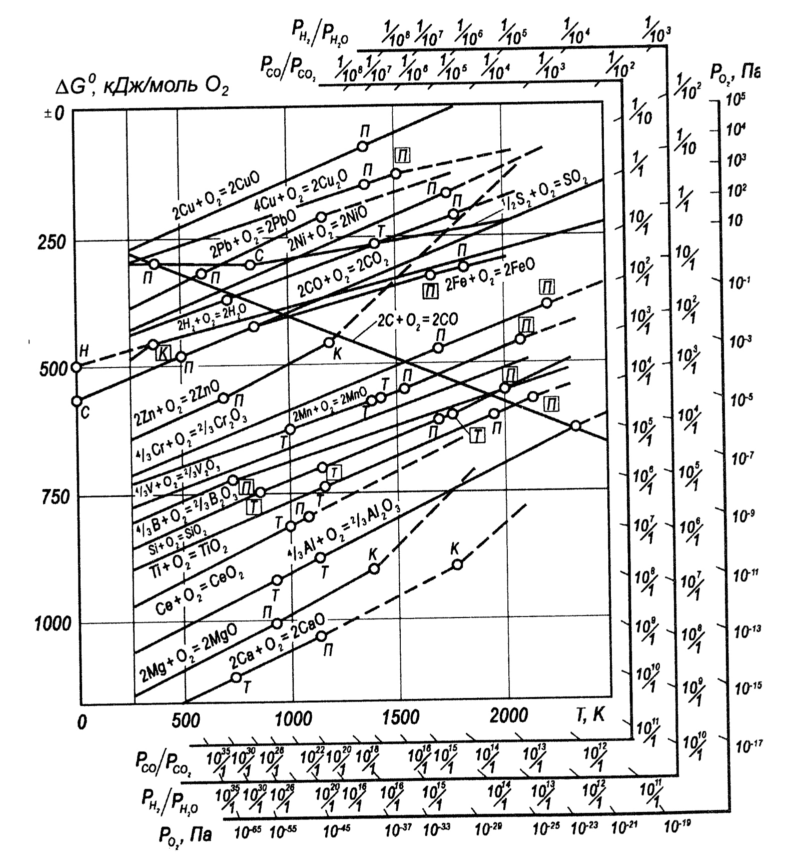


Рис. 2.28. Энергия Гиббса образования оксидов

пряжений. Любой элемент вытесняет из расплава все другие, следующие за ним в ряду напряжения, а сам вытесняется ему предшествующим.

Критерий поверхностной энергии – это $\cos\theta$, где θ – краевой угол смачивания. При $\theta > 180°$ огнеупор в кинетической области не взаимодействует с корродиентом.

С учетом всех указанных критериев можно рассматривать взаимодействие огнеупора с корродиентами и подбирать соответствующие огнеупоры. Наиболее распространенный механизм заключается в следующем. Контактирующий с огнеупорной футеровкой шлак вступает в химическое взаимодействие (коррозию), в результате которого образуется расплав шлака и огнеупора. Этот расплав проникает в футеровку или может образовать на рабочей поверхности огнеупора тонкий контактный слой. Контактный слой смывается или стекает. Расплав, смываясь или стекая, в некоторых случаях вымывает и захватывает с собой с поверхности крупные зерна огнеупоров, не успевшие раствориться в шлаке. Этот последний процесс, сопутствующий коррозии, называют эрозией. Причинами образования контактного слоя или проникновения расплава в огнеупор являются миграция компонентов шлака в огнеупор капиллярным и диффузионным способами, а также физико-химические процессы, происходящие в самом огнеупоре под влиянием высокой температуры и градиента температуры.

Шлак, проникший в огнеупор, увеличивает содержание жидкой фазы, а также вступает в химическую реакцию с огнеупором. При взаимодействии огнеупора со шлаком бывают два крайних случая:

а) когда скорость оплавления (растворения) огнеупора в шлаке в контактном слое высокая, а скорость диффузии из контактного слоя в шлак небольшая. В этом случае на поверхности футеровки в контактном слое образуется насыщенный раствор огнеупора в шлаке, и дальнейшее растворение огнеупора прекращается. Разрушение огнеупора в этом случае лимитируется механизмом смывания контактного слоя и кинетикой диффузии в расплавах;

б) когда скорость миграции продукта взаимодействия шлака с огнеупором в шлаке велика, а скорость растворения огнеупора в шлаке невелика. В этом случае шлак проникает в огнеупор. Разрушение огнеупора лимитируется кинетикой пропитки и скоростью реакций растворения.

2.6.2. Краткая характеристика металлургических шлаков

Взаимодействие шлаков с огнеупорами определяется химическим составом шлаков, их строением, вязкостью и поверхностным натяжением (табл. 2.6). Химическую природу шлаков характеризует их основность $i = CaO/SiO_2$. Практически применяется следующая шкала основности при отношении CaO/SiO_2: кислые <0,9, низкой основности 1,1–1,7, средней основности 1,9–2,5, высокой основности 2,7–3,3. При отношении CaO/SiO_2 до 2,5 агрессивность шлака возрастает, а при основности более 2,5 происходят образование $2CaO \cdot SiO_2$ ($T_{пл}$ = = 2135 °C) и быстрая кристаллизация дикальциевого силиката, что резко повышает вязкость шлака. Таким образом, наибольшая агрессивность металлургического шлака проявляется в определенном интервале его основности. Например, по отношению к алюмосиликатным огнеупорам при температурах до 1600 °C интервал агрессивности шлака находится при его основности в пределах 1,3–2,5.

Таблица 2.6. Химический состав, поверхностное натяжение и вязкость шлаков при 1480 °C (средние данные)

Шлак	Химический состав (массовая доля, %)								Поверхностное натяжение, мН/м	Вязкость, Па·с
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	MgO	MnO	S		
Доменный	35,7	38,0	13,0	0,3	–	6,0	6,0	1,7	425	0,5
	30,1	31,3	10,2	15,5	2,8	5,0	0,5	1,5	435	0,15
	23,2	24,8	8,5	30,5	4,7	4,0	0,4	1,1	440	0,12
Мартеновский	8,8	39,4	1,8	21,6	14,7	10,5	2,4	0,12	440*	0,17*
Конвертерный	8–17	42–51	2,5–4	9–16	3–5	6–9	9–12	–	–	–

* При 1600 °C.

При введении в расплавленный шлак некоторых оксидов, сульфидов и фторидов образуются ионы: $FeO \rightarrow Fe^{2+} + O^{2-}$, $CaO \rightarrow Ca^{2+} + O^{2-}$, $MnO \rightarrow Mn^{2+} + O^{2-}$, $SiO_2 + 2O^{2-} \rightarrow SiO_4^{4-}$. Переход ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из шлака в металл невозможен, так как в ряду электроотрицательностей они стоят после железа (более отрицательны) и будут вытесняться им, переходя в шлак. В жидком железе кальций и магний очень малорастворимы. В жидком шлаке наиболее устойчив комплексный анион SiO_4^{4-}, располагающийся преимущественно около катионов Ca^{2+}.

Отношение CaO/SiO_2 – наиболее простое выражение основности шлака. С точки зрения представления об ионной структуре жидких шлаков основность следует выражать концентрацией ионов кислорода. Наибольшую активность в шлаке имеют ионы свободного кислорода, поэтому необходимо в шлаках определять ионную долю свободного

***Таблица 2.7.* Расчет свободного кислорода в шлаке**

Состав шлака, %	Число молей	Ионы кислорода: внесено	Ионы кислорода: связано	Число молей: катионы	Число молей: анионы	Ионная доля: катионы	Ионная доля: анионы
CaO	$42n_{CaO} = \frac{3}{102} = 0,750$	$1n_{CaO} = 0,750$	–	$n_{Ca^{2+}} = 0,750$	–	$N_{Ca^{2+}} = 0,599$	–
FeO	$17n_{FeO} = \frac{17}{72} = 0,236$	$1n_{FeO} = 0,236$	–	$n_{Fe^{2+}} = 0,236$	–	$N_{Fe^{2+}} = 0,188$	–
MnO	$10n_{MnO} = \frac{10}{71} = 0,141$	$1n_{MnO} = 0,141$	–	$n_{Mn^{2+}} = 0,141$	–	$N_{Mn^{2+}} = 0,113$	–
MgO	$5n_{MgO} = \frac{5}{40,3} = 0,124$	$1n_{MgO} = 0,124$	–	$n_{Mg^{2+}} = 0,124$	–	$N_{Mg^{2+}} = 0,100$	–
SiO_2	$11n_{SiO_2} = \frac{11}{60} = 0,183$	$2n_{SiO_2} = 0,366$	$4n_{SiO_2} = 0,732$	–	$n_{SiO_2^{4}} = 0,183$	–	$N_{SiO_2^{4}} = 0,183$
Al_2O_3	$3n_{Al_2O_3} = \frac{3}{102} = 0,029$	$3n_{Al_2O_3} = 0,087$	$6n_{Al_2O_3} = 0,087$	–	$n_{Al_2O_3^{3}} = 0,058$	–	$N_{Al_2O_3^{3}} = 0,0585$
P_2O_5	$9n_{P_2O_5} = \frac{9}{142} = 0,064$	$5n_{P_2O_5} = 0,320$	$8n_{P_2O_5} = 0,513$	–	$n_{PO_4^{3}} = 0,128$	–	$N_{PO_4^{3}} = 0,127$
F	$1n_F = \frac{1}{19} = 0,053$	–	$0,5n_F = 0,026$	–	$n_{F^-} = 0,053$	–	$N_{F^-} = 0,053$
S	$2n_S = \frac{2}{32} = 0,063$	–	$n_S = 0,063$	–	$n_{S^{2-}} = 0,063$	–	$N_{S^{2-}} = 0,063$
		$n_{O^{2-}(внес)} = 2,024$	$n_{O^{2-}(св)} = 1,507$	$\Sigma n^+ = 1,251$	$n_{O^{2-}} = 0,517$	–	$N_{O^{2-}} = 0,516$
		$n_{O^{2-}} = n_{O^{2-}(внес)} = n_{O^{2-}(св)} = 0,517$			$\Sigma n^- = 1,002$	$\Sigma N^+ = 1,000$	$\Sigma N^- = 1,000$

кислорода $N_{O^{2-}}$ (по Темкину). Пример расчета приведен в табл. 2.7. Число свободных молей кислорода в 100 г шлака равно разности числа молей кислорода, внесенных двухвалентными металлами, и числа молей кислорода, связанных в сложные анионы:

$$n_{O^{2-}} = n_{FeO} + n_{MgO} + n_{CaO} + n_{MgO} - 2n_{SiO_2} - 3n_{P_2O_5} - 3n_{Al_2O_3}. \quad (2.94)$$

Ионная доля кислорода или содержание молей кислорода в 100 г шлака является более точной мерой основности шлака. Установлено, что начальная стадия разъедания огнеупора шлаком находится в прямой зависимости от концентрации свободного кислорода в расплаве. Однако концентрация свободного кислорода в шлаке неоднозначно характеризует взаимодействие огнеупора со шлаком. Агрессивность шлака зависит от вязкости. Основные шлаки при перегреве выше температуры ликвидуса имеют вязкость 0,3–0,4 Па·с. Вязкость шлаков, нагретых выше температуры ликвидуса, при дальнейшем повышении температуры меняется незначительно.

С увеличением свободного кислорода вязкость расплава снижается. На контакте шлак – огнеупор свободные ионы кислорода могут переходить и в твердую фазу огнеупора с образованием низковязких расплавов, что ускоряет разрушение огнеупора. Кислые шлаки, содержащие 45–50 % SiO_2 и более, обладают большей вязкостью. Изменение вязкости с понижением температуры у кислых шлаков более плавное, поэтому их называют длинными. Основные шлаки подвижные, менее вязкие, их вязкость при температуре выше температуры ликвидуса равна десятым долям паскаль-секунд. Кристаллизуются они хорошо и поэтому их называют короткими (рис. 2.29). Вязкость расплавленных шлаков в объеме η_v и поверхностном слое η_s неодинакова, а отношение η_s/η_v называют коэффициентом пограничного загущения и он может быть равен 20. Причиной загущения является поверхностная адсорбция твердых частичек, например Fe_3O_4.

Вязкость шлаков зависит не только от состава и температуры, но и от присутствия в них взвешенных частиц. В этом случае вязкость суспензии определяется уравнением Эйнштейна

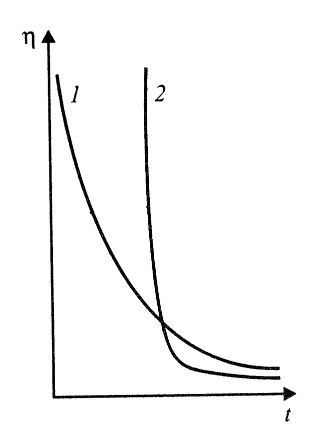


Рис. 2.29. Изменение вязкости η длинных (*1*) и коротких (*2*) шлаков в зависимости от температуры *t*

$$\eta = \eta_0(1 + a^{\omega}), \qquad (2.95)$$

где η – вязкость шлака без включений; *a* – коэффициент (для шаровидных включений *a* = 2,5); ω – объемная доля включений. Это уравнение справедливо и для газовых включений.

Поверхностное натяжение шлаков составляет 400–600 мДж/м² и меняется с температурой сравнительно мало: $(\Delta\gamma/\Delta T) \approx 0{,}25$ мДж/(м²·К).

2.6.3. Капиллярные явления на границе огнеупор – расплав

Огнеупорные материалы являются в большинстве случаев капиллярно-пористыми телами: они впитывают расплавы. Очень грубо считают, что чем больше открытая пористость, тем больше впитается расплава. Однако количество впитываемого расплава зависит не только от объема открытых пор, но и от их размера и текстуры.

При условиях, когда поры представляются цилиндрическими каналами, температура расплава и стенок пор огнеупора одинакова и постоянна во времени и по длине каналов, поры не меняют первоначальных размеров и формы, расплавы не взаимодействуют с огнеупором, и их свойства также постоянны и не зависят от размеров пор, движение расплава ламинарное. Пропитка огнеупоров описывается параболическим уравнением

$$l^2 = K\tau, \qquad (2.96)$$

где *l* – глубина пропитки; *K* – константа пропитки; τ – время.

Уравнение (2.96) справедливо для пор определенного размера: в крупных порах, кроме капиллярных сил, действуют гравитационные, а в тонких вероятно изменение свойств расплавов. Кроме того, в начальный и конечный периоды пропитка подчиняется другим закономерностям, в начальном периоде она значительно выше. Для капиллярно-пористых тел при четочной модели пор константа пропитки рассчитывается по формуле

$$K = \gamma_2 r \cos\theta / 2{,}8b^2\eta l. \qquad (2.97)$$

где γ_2 – поверхностное натяжение расплава; *b* – коэффициент извилистости (для крупнозернистых набивных периклазовых масс, обожженных при 1450 °С, открытой пористостью 34–38 %, *b* = 1,6, в остальных случаях *b* = π/2); *r* – радиус проницаемых пор.

Скорость *v* движения расплава описывается дифференциальной формулой параболического уравнения (2.96):

$$v = dl/dt = \gamma_2 r \cos\theta / 5{,}6b^2\eta l. \qquad (2.98)$$

Из формулы (2.98) видно, что скорость пропитки тем больше, чем больше размер пор. По формуле (2.98) для мартеновского шлака при 1500 °С с γ_2 = 450 мДж/м² и η = 0,03 Па·с и огнеупора с $r = 10^{-3}$ см и *l* =1 см величина *v* примерно составляет 0,10 см/с.

Практически скорость пропитки значительно меньше теоретической, что объясняется увеличением вязкости вследствие взаимодействия шлака со стенками пор. На скорость движения расплава в пористом теле очень сильно сказывается перепад температур. С понижением температуры, особенно вблизи линии ликвидус, вязкость расплавов интенсивно возрастает, а скорость их движения существенно понижается.

С учетом силы тяжести расплава уравнение скорости пропитки имеет вид (всасывание вертикально вверх)

$$dl/d\tau = \frac{\gamma_2 r \cos\theta}{5{,}6b^2\eta l} - r^2 g\rho / 8b^2\eta. \qquad (2.99)$$

Сила тяжести расплава уменьшает скорость пропитки. Действием этой силы можно пренебречь, если второй член уравнения (2.99) будет меньше первого (например, <10 %), при этом радиус пор называют критическим:

$$0{,}7r_{кр}n\rho l/(\gamma_2\cos\theta) \le 0{,}1, \text{ откуда}$$

$$r_{кр} = 0{,}143\gamma_2\cos\theta/(g\rho l), \qquad (2.100)$$

при *l* = 1 см для оксидно-силикатных расплавов, у которых γ = 300÷600 мДж/м², ρ = 2,2÷4,9 г/см³, θ = 0°, $r_{кр} \approx 0{,}1$ мм. Общий объем расплава *Q*, впитывающегося в огнеупор, приближенно определяется по формуле

$$Q = AK\sqrt{\Pi^2_{эф} r_{эф}}\sqrt{\gamma/\eta}\sqrt{\cos\theta\sqrt{\tau}}, \qquad (2.101)$$

где *A* – площадь сечения образца в направлении, перпендикулярном фронту пропитки; *K*– коэффициент, характеризующий текстуру пор; $\Pi_{эф}$ – эффективная пористость; $r_{эф}$ – эффективный радиус пор.

Не все величины, входящие в формулу (2.101), могут быть вычислены, поэтому формула носит качественный характер и показывает, от каких факторов зависит пропитка:

$K = \sqrt{\Pi^2_{эф} r_{эф}}$ – фактор текстуры, $\sqrt{\gamma/\eta}$ – фактор расплава, $\sqrt{\tau}$ – фактор времени, $\sqrt{\cos\theta}$ – фактор, характеризующий взаимодействие расплава со стенками огнеупора.

На капиллярную пропитку большое влияние оказывает состояние стенок пор. Стенки пор, покрытые расплавом собственной жидкой

фазы, способствуют пропитке. Пропитка зависит также от количества расплава. При неограниченном количестве расплава объем впитанного расплава обусловливается крупными порами, при ограниченном – мелкими (на заполнение крупных пор не хватает расплава). В очень мелких порах расплав под влиянием кривизны поверхности испаряется, и дальнейшее заполнение пор идет не путем капиллярного движения расплава, а путем испарения и конденсации паров на стенах пор с последующим переходом пленок в столбики расплава. Размер таких мелких пор для металлургических шлаков при 1500 °С составляет 10^{-5} см.

Металлургические шлаки в поры огнеупора размером менее 5 мкм практически не проникают благодаря растворению стенок пор и повышению вязкости. Механизм этого явления недостаточно изучен. Например, установлено, что пропитка обычного динаса открытой пористостью 15–25 % железистым расплавом (56,3 % FeO и 37,2 % Fe_2O_3) при 1600 °С показывает почти линейную зависимость объема пор, заполненных расплавом, от начальной пористости. При этом отношение объема расплава, зашедшего в поры, к объему пор остается практически постоянным и составляет около 30 %. Объем пор размером менее 5 мкм в динасе не более 5 %, следовательно, то обстоятельство, что расплав не проник в 70 % пор, объясняется в значительной степени их строением (запираемые, тупиковые и т. п.).

Скорость пропитки высокотемпературного расплава v_a может быть моделирована по скорости пропитки низкотемпературной жидкости (например, воды) v_b по формуле

$$v_a = v_b\,(\gamma_a\cos\theta_a\eta_b)/(\gamma_b\cos\theta_b\eta_a). \qquad (2.102)$$

Формула (2.102) получена делением скорости движения жидкости *a* на скорость движения жидкости *b* в одинаковых условиях. Формула удобна тем, что в ней исключаются факторы структуры.

Пропитка огнеупора шлаками вызывает образование в огнеупорах зон, различных по составу и свойствам, что во многих случаях является причиной износа огнеупоров. Границы зон часто бывают четкими. Мощность зон определяется градиентом температур и вязкостью шлаков. Шлаки достигают такого горизонта, температура которого ниже температуры ликвидус. Для мартеновских шлаков эта температура составляет около 1450 °С. Температурный интервал капиллярного всасывания в этом случае около 300 °С, что при градиенте температур 30–60 °С/см обусловливает глубину пропитки 5^{-10}см. При пропитке огнеупоров шлаками происходят термолиз, а затем химическая фильтрация. Процесс пропитки осуществляется, таким образом, что та часть шлака, которая впитывается, несет большее значение свободного кислорода. Вышеприведенные формулы (2.96–2.102) справедливы, когда отсутствует градиент температур. При наличии градиента температур пропитка идет иначе. По мере снижения температуры вязкость шлака увеличивается и скорость пропитки уменьшается.

Кроме капиллярной миграции происходит и диффузионная пропитка, но скорость ее мала. По капиллярному механизму расплавы подводятся к зернам, а миграция внутри зерен идет по диффузионному механизму. Скорость общей пропитки может лимитироваться диффузионным процессом, а не капиллярным.

Как следует из выражения (2.101), уменьшить величину структурного фактора можно путем уменьшения пористости и размера эффективного радиуса пор в огнеупоре до 5 мкм и менее. Если в капилляре, радиус которого более 5 мкм, поместить высокодисперсные и реакционно-активные материалы (например, путем пропитки), способные вступать в реакцию с проникающим шлаком по реакции

$$\underset{\text{Огнеупорный оксид в капилляре}}{A} + \underset{\text{Расплав шлака}}{B} \longrightarrow \underset{\text{Тугоплавкое соединение или твердый раствор}}{AB}, \qquad (2.103)$$

то глубокого проникновения расплава шлака в огнеупор не происходит так как продукт реакции АВ уменьшит или окончательно закупорит сечение капилляра. При образовании тугоплавкого соединения, кроме того, повышается вязкость расплава в капилляре. В этом случае капилляр (пора) может быть полностью перекрыт для поступления в него шлака. Расчеты показывают: чтобы проникающий железистый расплав полностью провзаимодействовал с компонентом А, находящимся в капилляре, за время 1 с, диаметр его частичек не должен превышать 3 мкм. Использование тонкодисперсных порошков в технологии неформованных масс позволяет реализовать этот способ и повысить коррозионную стойкость огнеупоров.

2.6.4. Смачивание и растекание

Смачиваемость твердых огнеупоров расплавами характеризуется краевым углом, который определяется из условия равновесия поверхностных сил на границе трех фаз (рис. 2.30):

$$\gamma_{11} = \gamma_{12} + \gamma_2\cos\theta, \qquad (2.104)$$

откуда

$$\cos\theta = (\gamma_1 - \gamma_{12})/\gamma_2, \qquad (2.105)$$

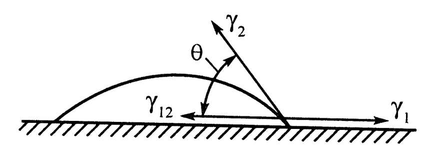


Рис. 2.30. Равновесие поверхностных сил на границе трех фаз

где γ_1 – поверхностная энергия твердого тела; γ_2 – поверхностное натяжение расплава; γ_{12} – межфазная (свободная) поверхностная энергия между твердым телом и расплавом; cos θ – мера смачивания.

Уравнение (2.105) известно как уравнение Юнга (1804 г.). Прочность прилипания (сцепления) расплава к твердому телу оценивается работой адгезии W_A:

$$W_A = \gamma_2(1 + \cos\theta). \qquad (2.106)$$

Выражение (2.106) справедливо при $W_A < 2\gamma_2$.

Смачивание твердого тела жидкостью и связь жидкости с твердым телом определяются силами двух типов, действующими между ними: физическим взаимодействием и химическими силами. Связь огнеупоров с оксидными расплавами обеспечивается химическими силами.

Характерной особенностью химического смачивания является сравнительно сильная зависимость степени смачивания от температуры. Часто такая зависимость характеризуется порогом смачивания, т. е. наличием температуры, после достижения которой краевой угол начинает резко снижаться, а работа адгезии возрастать. Расплавы металлов, имеющие меньшее сродство к кислороду, чем металлы оксидов (огнеупоров), обычно слабо смачивают оксиды (огнеупоры): θ > 90°. При большом различии в сродстве краевые углы смачивания мало зависят от природы оксида (огнеупора). Например, расплавленное железо при 1550 °С имеет краевой угол смачивания 140° на подложках из MgO, ZrO_2, Al_2O_3. Если сродство жидкого металла к кислороду приближается к сродству металла оксида к кислороду, то θ < 90°. Например, краевой угол смачивания подложки из CaO расплавленным никелем при температуре, меньшей температуры плавления CaO, составляет 58°.

Переход от отрицательного смачивания (cos θ < 0) к положительному (cos θ > 0) обусловлен тем, что при значительном сродстве металла к кислороду жидкий металл, с одной стороны, растворяет кислород и металл *Me* оксида, а с другой сам замещает ионы *Me* в поверхностном слое оксида. Повышение концентрации одинаковых частиц в контактном слое, как известно, снижает γ_{12}, и по формуле

Юнга, когда $\gamma_{12} < \gamma_1$, cos θ меняет отрицательный знак на положительный. Следовательно, если в жидкий металл вводить компоненты, обладающие большим сродством к кислороду (например, в сталь вводить Si, Cr, Mn, V, Ti), то смачивание ими огнеупорных оксидов увеличивается тем сильнее, чем больше сродство добавки к кислороду и меньше к металлу оксида. Поэтому шлаки хорошо смачивают оксидные огнеупоры (cosθ ≈ 0).

Хорошую смачиваемость шлаками огнеупоров обусловливает растворимость огнеупоров в шлаках, так как в шлаках и в оксидах преобладает ионная связь. Чтобы проследить непрерывность изменения смачивания при переходе краевого угла смачивания через π/2, используют понятие относительной адгезии Z_A:

$$Z_A = W_A/W_K, \qquad (2.107)$$

где W_A – адгезия расплава к твердому телу (оксиду), $W_A = \gamma_2(1 + \cos\theta)$; W_K – когезия, $W_K = 2\gamma_2$.

Адгезия способствует смачиванию, а когезия – препятствует. Подставляя выражения адгезии и когезии в выражение (2.107), получим

$$Z_A = (1 + \cos\theta)/2, \qquad (2.108)$$

Откуда следует, что с увеличением краевого угла смачивания от 0 до 180° относительная адгезия непрерывно уменьшается:

θ, град	0	90	180
Cosθ	1	0	–1
Z_A	1	0,5	0

Поскольку равновесие расплав – оксид иногда не достигается, то для оценки смачиваемости имеет значение кинетика процесса – скорости растекания и смачивания. Скорость смачивания Δθ/Δτ определяется изменением краевого угла смачивания от времени, скорость растекания Δ*r*/Δτ – изменением радиуса основания капли от времени. Эти две характеристики не всегда симбатны. Сила растекания, или тянущее усилие, равна

$$\Delta\gamma = \gamma_1 - \gamma_{12} - \gamma_2 \cos\theta, \qquad (2.109)$$

тянущее усилие, приложенное к периметру раздела трех фаз, оценивается на единицу длины периметра. При равновесии $\theta = \theta_0$, где θ_0 – равновесный угол смачивания, нет растекания, поэтому Δγ = 0. Следовательно, при равновесии

$$\gamma_1 - \gamma_{12} - \gamma_2 \cos\theta_0 = 0. \qquad (2.110)$$

Вычитая из формулы (2.110) выражение (2.109), получим

$$\Delta\gamma = \gamma_2(\cos\theta_0 + \cos\theta). \qquad (2.111)$$

Из уравнения (2.109) следует, что $\Delta\gamma_{max} = 2\gamma_2$, $\Delta\gamma_{min}=0$.

Сила $\Delta\gamma$ вызывает перемещение периметра. Движение остальной массы жидкости к периметру определяется объемными силами, обусловленными несколькими причинами: снижением центра тяжести растекающейся жидкости, инерцией. Когда доставка жидкости не успевает за перемещением периметра, то впереди растекающейся капли появляется тонкая пленка (ореол), по которой движутся более массивные слои, образующие определенный угол контакта. Если подвод жидкости к периметру смачивания успевает за его перемещением, то капля растекается по поверхности с постоянным углом. Кроме указанных сил, на растекание влияет химическое взаимодействие между расплавом и оксидом.

При отсутствии взаимного растворения фаз растекание описывается уравнением

$$r^n = a_n\tau, \qquad (2.112)$$

где r –радиус капли; a и n – коэффициенты.

Смачивание и растекание изучают с помощью киносъемки. С повышением температуры скорость смачивания заметно возрастает, а значения контактных углов убывают. В начальный момент времени скорости растекания велики, а через 0,5–1 с они уменьшаются до нуля, что позволяет выделить два периода растекания. В первый период растекание тормозится вязким течением. Во второй период при взаимодействии контактирующих фаз одновременно происходят два процесса: 1) образуется переходный слой, способствующий уменьшению межфазного натяжения и росту тянущего усилия; 2) изменяется вязкость расплава; она может и повышаться, и понижаться.

2.6.5. Химическое взаимодействие

В большинстве случаев химическое разрушение (коррозию) можно рассматривать как растворение твердого тела в жидкости. Скорость стационарного процесса растворения v определяется разностью концентрации твердого тела в жидкости в состоянии насыщения $C_н$ и в объеме расплава C_v толщиной слоя x, через который происходит молекулярная диффузия:

$$v = (D/x)(C_н - C_v), \qquad (2.113)$$

где D – коэффициент диффузии.

Величины D и x зависят от вязкости. С понижением вязкости D увеличивается, а x уменьшается. Следовательно, вязкость оказывает наибольшее влияние на растворение. Важно отметить, что, по опытным данным, шлак взаимодействует с огнеупором, когда вязкость расплава менее 3,5 Па·с (по этой величине может быть сугубо ориентировочно определена предельная минимальная температура взаимодействия шлака с огнеупором).

В общем случае толщина слоя x зависит от природы расплава и условий его перемешивания. Для случая вращающегося в расплаве диска (образца) создаются условия, при которых вся поверхность образца равнодоступна в диффузионном отношении. Для этого случая в курсе химической гидродинамики выводится следующее уравнение для x:

$$x = 1{,}61\,(D/v)^{-1/3}\sqrt{\upsilon/\omega}, \qquad (2.114)$$

где υ – кинематическая вязкость; ω – угловая скорость вращения образца.

Из уравнений (2.113) и (2.114) получается уравнение Левича

$$v = 0{,}62D^{2/3}\ \upsilon^{-1/6}\ (C_н - C_v)\sqrt{\omega} \qquad (2.115)$$

или для диффузионного режима растворения

$$v = K\omega^{0,5}. \qquad (2.116)$$

При растворении цилиндрических образцов условия движения расплава несколько отличаются от предыдущего случая, и кинетическое уравнение (по Кингери) принимает вид

$$v = 0{,}79\ (D/d)\ \mathrm{Re}^{0,7}\ (\upsilon/D)^{-0,644}\ (C_н - C_v), \qquad (2.117)$$

где Re – критерий Рейнольдса по диаметру образца d. Скорость растворения в данном случае зависит от ω в степени 0,7, т. е.

$$v = K_l\omega^{0,7}. \qquad (2.118)$$

Определение растворения огнеупора в шлаке с использованием при обработке результатов уравнений (2.116) или (2.118) заключается в следующем. Образец в виде диска или цилиндра вращают в расплавленном шлаке при постоянной температуре с заданной частотой в пределах 64–650 мин$^{-1}$. По убыли массы образца, площади и времени растворения (1–10 мин) рассчитывают скорость растворения v, мг/(см^2·с). Затем строят график и в координатах v (мг/(см^2·с)) – $\sqrt{\omega}$ (рад/с)^{0,5} для образца в виде диска и x – $\omega^{0,7}$ для образца в виде цилиндра. График

может получиться двух типов: линейный, что свидетельствует о диффузионном режиме растворения, и нелинейный, что свидетельствует о том, что растворение лимитируется кинетикой собственно химического акта. Такой процесс называют кинетическим.

Таким образом, устанавливаются величина скорости растворения и характер процесса при различных температурах в зависимости от гидродинамического режима. Данные, полученные описанным методом, показаны на рис. 2.31 и приведены в табл. 2.8. В соответствии с диффузионным характером процесса скорость растворения коррелирует с вязкостью расплава. Температурная зависимость скорости растворения показана на рис. 2.32.

Таблица 2.8. **Скорость растворения огнеупорных материалов в оксидных расплавах*, мг/(см²·с)**

Расплав	Кварц	Корунд	Плавленый оксид магния	Хромомагнезиальная шпинель
Оксид железа (Fe^{2+})	40,0	8,5	9,4	4,4
Фаялит	3,8	0,66	1,3	0,32
Тефроит	2,0	0,33	0,7	0,13
Железо-марганцево-силикатный (50 % $2FeO{\cdot}SiO_2$ + 50 % $2MnO{\cdot}SiO_2$)	4,3	0,95	2,5	–

* Образцы испытаны при 1400 °С и частоте вращения 120 мин⁻¹.

Кажущаяся энергия активации для Al_2O_3, MgO и хромомагнезиальной шпинели примерно одинакова и составляет 180,6 кДж/моль, для SiO_2 64,3 кДж/моль. Коэффициенты диффузии *D* приближенно по уравнению (2.116) при 1400 °С составляют $2{,}9\cdot10^{-6}$–$3{,}2\cdot10^{-5}$ см²/с и возрастают при переходе от Al_2O_3 ($2{,}9\cdot10^{-6}$ см²/с) к MgO ($9{,}3\cdot10^{-6}$ см²/с) и далее к SiO_2 ($3{,}2\cdot10^{-5}$ см²/с).

Ниже приведены сравнительные данные растворимости чистых веществ (менее 0,5 % примесей) в мартеновском шлаке следующего состава, %: CaO 50,7, MgO 7,0, Al_2O_3 6,0, MnO 6,4, SiO_2 17,9, (Fe_2O_3+FeO) 12,0. Содержание материала, растворившегося при насыщении в 1 г исходного шлака при 1550 °С (шлак расплавлялся

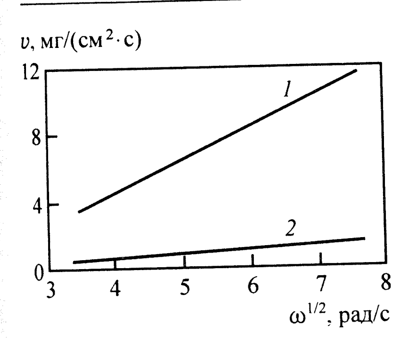


Рис. 2.31. Влияние частоты вращения ω образцов из SiO_2 (*1*) и Al_2O_3 (*2*) на скорость *v* растворения оксидов в фаялите при 1300°С

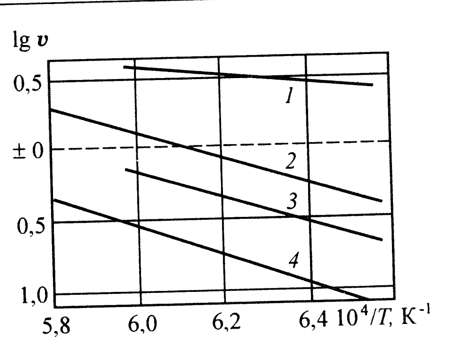


Рис. 2.32. Влияние температуры *T* на скорость растворения образцов из SiO_2(*1*), MgO (*2*), Al_2O_3 (*3*) и хромомагнезиальной шпинели (*4*) в фаялите; частота вращения образцов 120 мин⁻¹

в платиновом тигле, образец погружался в шлак и вращался до полного насыщения), приведено ниже:

Материал	MgO	Al_2O_3	$MgO{\cdot}Al_2O_3$
Содержание, г	0,006	0,43	0,45
Материал	ZrO_2*	$3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$	Y_2O_3
Содержание, г	0,27	2,2	1,08

* Стабилизирован Y_2O_3.

2.6.6. Шлакоустойчивость

Процесс взаимодействия огнеупоров со шлаками включает пропитку, смачивание и растекание, растворение, химические реакции, эрозию и т. п. Сложную роль в этих процессах играет пористость. У шамотных изделий на взаимодействие со шлаком влияют и открытая пористость, и закрытая. Так как стенки между порами разъедаются, закрытые поры становятся доступными для шлака. При пористости (20±8) % значительно большее влияние на разъедание огнеупоров шлаками оказывают характеристика пор, их строение и размер, чем величина пористости. В обожженных изделиях поры в основном расположены в связке и между связкой и крупными зернами. При проникновении шлака в связку шлакоустойчивость в первую очередь

определяется составом связки и ее пористостью, а не составом крупных зерен и их пористостью. Крупные зерна обычно не растворяются в шлаке, а вымываются.

Большое значение в процессе шлакоразъедания имеет эрозия. Например, в электросталеплавильных печах доля эрозии в общем износе составляет до 50 %. Эрозия определяется прочностными свойствами огнеупора и текстурой. Предложено много эмпирических формул, связывающих шлакоразъедание с прочностными и текстурными свойствами. Например, стойкость алюмосиликатных ковшевых изделий определяют по формуле

$$I = 2П/\rho_{каж} + 2V + 3{,}5 \cdot 10^6/\sigma_{сж} + 200Г, \qquad (2.119)$$

где I – показатель устойчивости огнеупора (чем он меньше, тем больше стойкость огнеупора); $П$ – открытая пористость; $\rho_{каж}$ – кажущаяся плотность; V – остаточное линейное изменение после нагрева в течение 2 ч при 1500 °С; $\sigma_{сж}$ – предел прочности при сжатии; $Г$ – газопроницаемость.

Качественно шлакоустойчивость огнеупоров описывается по следующим правилам. Прежде всего химический характер огнеупора и особенно его связки должен соответствовать основности шлака. Динасовые и шамотные изделия образуют с оксидами железа наиболее легкоплавкие смеси. Высокоглиноземистые изделия следуют за динасовыми и шамотными, а периклазовые изделия с оксидами железа образуют высокоогнеупорные соединения и обладают минимальной растворимостью в оксидах железа. Оксид кальция (основной компонент большинства металлургических шлаков) с динасовыми, шамотными и высокоглиноземистыми огнеупорами образует легкоплавкие соединения, смесь же оксида кальция с оксидом магния обладает высокой огнеупорностью. По этой причине основные огнеупоры используют для футеровки основных мартеновских печей, кислородных конвертеров и печей для обжига цементного клинкера. Щелочи образуют легкоплавкие соединения с динасовыми и алюмосиликатными изделиями. Высокоглиноземистые изделия более стойки к щелочам. Периклазовые огнеупоры обладают высокой устойчивостью к воздействию щелочей. Скорость v растворения огнеупора в шлаке, отнесенную к единице поверхности взаимодействия, определяют по формуле

$$v = S_т D/x, \qquad (2.120)$$

где $S_т$ – степень оплавления огнеупора в шлаке; D – коэффициент диффузии шлака; x – толщина диффузионного слоя.

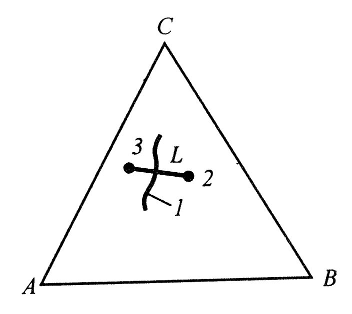


Рис. 2.33. Степень оплавления огнеупора в трехкомпонентной системе:

1 – линия ликвидуса; *2* – точка состава шлака; *3* – точка состава огнеупора

Степень оплавления огнеупора в шлаке $S_т$ вычисляют по правилу рычага, используя фазовые диаграммы состояния:

$$S_т = \text{масса огнеупора/масса шлака}. \qquad (2.121)$$

Для этого составы огнеупора и шлака наносят на диаграмму состояния. Например, в трехкомпонентной системе A, B и C (рис. 2.33) точки *3* и *2* выражают составы огнеупора и шлака. Как правило, эти точки располагаются в разных полях кристаллизации. Соединим точки прямой *3–2*. Прямая *3–2* пересекает линию ликвидуса в точке L. Тогда степень оплавления $S_т = 2L \cdot 100/3L$. Степенью оплавления $S_т$ является количество расплавленного в шлаке огнеупора после достижения равновесия.

2.6.7. Образование зон

При градиенте температур в огнеупорных материалах возникают градиентные потоки: термодиффузионное перемещение пор и вещества, концентрационно-диффузионный массоперенос, термокапиллярный смачивающих жидких фаз (механизмом испарение – конденсация) и др. Направление миграции может как совпадать с градиентом температур, так и не совпадать. Мигрируют привнесенные в результате пропитки вещества и «собственная» жидкая фаза. В результате миграции в огнеупоре образуются характерные зоны, располагающиеся перпендикулярно градиенту температур. Наиболее характерно зонообразование в динасовых и периклазохромитовых изделиях; в шамотных и оксидно-углеродистых огнеупорах зоны визуально менее заметны. Разные составы и структура зон обусловливают различные свойства, что приводит в ряде случаев к возникновению напряжений на границе зон и последующим скалыванию и шелушению.

Предложено несколько вариантов классификации зон. Различают три зоны: рабочую, переходную и наименее измененную, или неизме-

ненную. Рабочая зона характеризуется максимальным изменением химико-минерального состава и структуры, причем в зависимости от состава зона подразделяется на подзоны. Переходная зона характерна изменением только структуры, а ее химико-минеральный состав остается без изменений. Изменение структуры происходит в результате процессов спекания в условиях относительно невысоких температур и их градиента. Спекаются отдельные участки тонкодисперсной части изделия; происходит обособление частиц в отдельные группы, которые являются более плотными, чем в неизмененной зоне.

2.6.8. Взаимодействие огнеупоров с углеродом

При взаимодействии огнеупоров с твердым углеродом происходит восстановление оксида огнеупора до металла, или образование карбидов, или оксикарбидов, или низших оксидов. Восстановление оксида огнеупора осуществляется путем взаимодействия оксида и твердого углерода по реакции

$$M_nO_m + C \rightarrow M_nO_{m-1} + CO\uparrow.$$

По Елютину, температуру начала взаимодействия $T_{н\,в}$ оксида с углеродом определяют по формуле

$$T_{н.в} = 0{,}46\ T_{пл} + 250, \qquad (2.122)$$

где $T_{пл}$ – температура плавления оксида.

Значения $T_{н.в}$ некоторых оксидов, К: MgO 1664, Al_2O_3 1320, SiO_2 1167, CaO 1506, TiO_2 1236, Cr_2O_3 1446, ZrO_2 1700.

Реакция восстановления является ведущей до тех пор, пока поверхность оксида не изолирована от восстановителя продуктами восстановления, после образования которых реакция прямого восстановления переходит в диффузионную область. В дальнейшем реакция восстановления осуществляется через газовую фазу, в ходе которой оксиды восстанавливаются монооксидом углерода. Конечным продуктом взаимодействия оксида металла с углеродом является восстановление оксида до металла:

$$MeO + C \rightarrow Me + CO. \qquad (2.123)$$

Температура начала восстановления оксида металла твердым углеродом соответствует температуре, при которой химическое сродство восстанавливаемого металла к кислороду и химическое сродство углерода к кислороду становятся одинаковыми, которое оценивается

величиной ΔG_T^0 реакции образования *Me*O и CO. Температуру $T_{н\,в}$ можно найти по графику рис. 2.28. Точка пересечения линий образования *Me*O и CO, которая соответствует одинаковому значению энергий Гиббса $\Delta G_{MeO}^0 = \Delta G_{CO}^0$, и является температурой начала восстановления оксида. На заключительных этапах восстановления металл оксида образует на поверхности зерен пленку, которая при соответствующих температурах спекается и ограничивает доставку восстановителя к оксиду. Реакция в дальнейшем переходит в диффузионную область.

Сажистый углерод образуется при 450–600 °С по реакции: $2CO \rightarrow CO_2 + C$ (реакция Белла), при этом С отлагается в порах огнеупора. Углеводороды (метан, этан и природный газ) так же, как CO, выделяют сажистый углерод в присутствии катализаторов (Fe, Fe_2O_3 и др.). Сажистый углерод, выделяющийся по реакции Белла, не является причиной разрушения огнеупоров. Разрушение огнеупора при отложении сажистого углерода заключается в восстановлении оксидов железа до металлического железа и во взаимодействии $Fe_{мет}$ с монооксидом углерода с образованием карбидов и оксидов, сопровождающееся большими объемными изменениями. Увеличение объема вызывает напряжения в структуре огнеупора, превышающие прочность и приводящие к разрушению.

2.6.9. Взаимодействие огнеупоров с металлами

Большая термодинамическая устойчивость тугоплавких оксидов не дает основания считать, что на контакте расплав железа–тугоплавкий оксид проходят какие-либо химические реакции. Реакции Al_2O_3 с Al, Fe, Mn или SiO_2 с Si, Fe, Mn до 2000 K термодинамически маловероятны. В расплавленном металле оксидные огнеупоры непосредственно не растворяются. Разъедание огнеупоров металлами происходит в две стадии. На первой стадии твердые огнеупорные оксиды, реагируя с FeO, MnO или другими компонентами шлака, продуктами раскисления или иными примесными компонентами металлического расплава, переходят в расплав, например $(SiO_2)_{тв} + (FeO)_{расп} \rightarrow (SiO_2)_{расп} + (FeO)_{расп}$. На второй стадии металл восстанавливает катион оксида из расплава. Например, $(SiO_2)_{расп} + 2Fe \rightarrow 2FeO + Si$. Образовавшиеся FeO или MnO вновь вступают в реакцию на первой стадии.

В расплавленной стали содержатся анионы O^{2-}, Cl^-, N^{4-}, и реакции взаимодействия между огнеупором и сталью идут сложно и в первую очередь с анионами кислорода. Анион кислорода стали $[O]_y$ имеет

большую электроотрицательность и будет взаимодействовать с катионами металла $[Me]_x$, образуя промежуточные металлокислородные комплексы в стали $[Me]_x + [O]_y = [Me_xO_y]$. По этой реакции катион металла $[Me]_x$, взаимодействуя с кислородом или оксидной фазой шлака, уже в виде оксида переходит в оксидный (шлаковый) расплав и взаимодействует с оксидами огнеупора.

Насыщение расплавленного железа кислородом приводит к уменьшению краевого угла смачивания и межфазного натяжения на границе сталь–огнеупор. При содержании в железе 0,07 % O_2 краевой угол смачивания периклаза сталью снижается до 90°. Подобно кислороду ведут себя и другие элементы с высокой электроотрицательностью (S, Cl, N и др.). Максимальная концентрация свободного (атомарного) кислорода в жидком железе при 1600 °C составляет 0,23 %. Фактически содержание кислорода в период окислительного рафинирования значительно меньше и определяется содержанием углерода. Продукты окисления стали за счет поверхностных сил проникают в огнеупор, смещая тем самым равновесие реакции взаимодействия между огнеупором и сталью в сторону дальнейшего выделения из расплава металла. Основным компонентом окисления стали является FeO.

Взаимодействие FeO с периклазовым огнеупором описывается диаграммой состояния FeO–MgO, по которой периклаз и вюстит образуют непрерывный ряд твердых растворов, при взаимодействии FeO с корундовым огнеупором по системе $FeO–Al_2O_3$ образуется герцинит $FeO{\cdot}Al_2O_3$. При 1600 °C магнезиовюстит, содержащий 95 % FeO, находится в жидком состоянии, а магнезиовюстит, содержащий 76 % FeO, – в твердом. При 1600 °C по мере насыщения герцинита ($FeAl_2O_4$) оксидом железа образуется жидкая фаза, начало появления которой соответствует содержанию FeO 75 %.

Таким образом, природа физико-химических процессов разрушения периклазовых огнеупоров под воздействием стали заключается в последовательном повышении концентрации вюстита в образующемся слое магнезиовюстита, приводящем к возникновению жидкой фазы, а корундовых огнеупоров – в химическом взаимодействии вюстита с образованием герцинита ($FeO + Al_2O_3 \rightarrow FeAl_2O_4$) и дальнейшем повышении концентрации вюстита в слое герцинита, также приводящем к увеличению количества жидкой фазы. При наличии в стали марганца и других легирующих добавок процесс образования новых фаз и ее взаимодействия с огнеупором усложняется.

Расплавленная сталь и некоторые другие металлы растворяют углеродистые огнеупоры до степени насыщения углеродом. Чугун, будучи насыщен углеродом, не взаимодействует с углеродистыми изделиями. Поэтому футеровку нижней части доменных печей выполняют из углеродистых блоков. Наиболее часто взаимодействие огнеупоров с металлами носит кинетический характер, а взаимодействие со шлаками – диффузионный.

Снижение шероховатости поверхности огнеупора в значительной степени уменьшает скорость реакций на границе раздела огнеупор – металл. Эффективным средством уменьшения нежелательного взаимодействия огнеупора с расплавленным металлом является подбор соответствующего состава огнеупора к составу каждого металла. Нельзя все марки стали плавить и разливать (вакуумировать) через одинаковые по составу огнеупоры.

2.6.10. Устойчивость огнеупоров в вакууме

В вакууме вследствие более интенсивного испарения устойчивость огнеупоров при высоких температурах ниже, чем при нормальном давлении газовой среды при прочих равных условиях. Испарение основных компонентов огнеупорных материалов можно представить следующим образом (по Куликову): $MgO \rightarrow MgO, Mg, O$; $CaO \rightarrow CaO, Ca, O$; $Al_2O_3 \rightarrow Al, O, AlO, Al_2O$; $Cr_2O_3 \rightarrow Cr, O, CrO, CrO_2$; $SiO_2 \rightarrow SiO_2, SiO, O$; $ZrO_2 \rightarrow ZrO_2, ZrO, O$; $Na_2O \rightarrow Na_2O, Na, O$; $K_2O \rightarrow K_2O, K, O$; $BeO \rightarrow BeO$; $ThO_2 \rightarrow ThO_2$. Большинство оксидов при высоких температурах разлагается на элементы. Эти процессы заметно усиливаются в вакууме (табл. 2.9).

Таблица 2.9. **Испарение некоторых оксидов в вакууме и в среде гелия**

Оксид	Давление пара при 2000 °C, ат	
	в вакууме (10^{-4} мм рт.ст.)	в среде гелия (0,2 ат)
Al_2O_3	10^{-5}	$0{,}8\cdot10^{-5}$
MgO	$2\cdot10^{-3}$	$2{,}8\cdot10^{-4}$
BeO	$2\cdot10^{-5}$	–
$MgAl_2O_4$	$1{,}8\cdot10^{-4}$	$5{,}1\cdot10^{-5}$
ZrO_2	$1{,}4\cdot10^{-5}$–$1{,}9\cdot10^{-5}$	$1{,}1\cdot10^{-5}$–$1{,}5\cdot10^{-5}$

В химических соединениях типа шпинели испарение может проходить селективно (табл. 2.10).

Таблица 2.10. **Давление паров Cr_2O_3 и $MgCr_2O_4$ в вакууме (10^{-4} мм рт.ст.)**

Температура, °С	Cr_2O_3		$MgCr_2O_4$		
	P_{Cr}, 10^{-2}	P_{CrO}, 10^{-2}	P_{Mg}, 10^{-3}	P_{Cr}, 10^{-2}	P_{CrO}, 10^{-2}
1785	1,40	0,17	3,07	1,49	0,18
1800	1,52	0,18	–	2,54	0,30

Периклаз на контакте со сталью восстанавливается углеродом стали по реакции $MgO + C \rightarrow Mg_г + CO$. При $P_{Mg} = P_{CO} \approx 10^{-4}$ МПа температура этой реакции примерно равна 1200 °С. Металлический магний не растворим в стали, он удаляется и конденсируется на огнеупорной футеровке вакууматора и окисляется. В некоторых элементах футеровки вакууматоров применяют корундовые и муллитовые огнеупоры. По данным Уайта, предельное содержание кислорода в стали при использовании в вакууматорах муллитокорундовой футеровки выше, чем периклазовой. Это объясняется более сильной летучестью периклаза, вследствие которой он восстанавливается углеродом стали при более низких температурах. При использовании корундовой и муллитовой футеровки предельное содержание кислорода вследствие диссоциации Al_2O_3 достигается тогда, когда восстановительные процессы в футеровке и выделение CO уже прекращаются. Поэтому применение в футеровке вакууматоров Al_2O_3 менее рационально. Кроме того, металлический алюминий переходит в сталь, изменяя ее свойства.

Выбор огнеупоров для футеровки вакууматоров решается с учетом загрязнения стали, а также стойкости футеровки. В вакууматоре вместе со сталью всегда присутствует шлак, который в условиях вакуума агрессивно взаимодействует с огнеупорами.

2.6.11. Разрушение огнеупоров газами

Углеродистые, графитовые и карбидкремниевые огнеупоры окисляются в кислородосодержащей среде и под влиянием водяных паров при высоких температурах. Водяные пары с доломитом, магнезитом и другими изделиями, содержащими известь, образуют гидроксиды кальция и магния. При гидратации оксидов значительно увеличивается объем, что и приводит к разрушению изделий. Продукты гидратации разлагаются при сравнительно невысокой температуре (~800 °С). Выше этой температуры гидратация не происходит. Воздействие различных газов на огнеупоры приведено в табл. 2.11.

Таблица 2.11. **Разрушение огнеупоров газами**

Газы	Действие на огнеупор	Характер разрушения	Температура, °С	Огнеупорные изделия	Печи
CO, CH_4	Выделение сажистого углерода	Разрушение структуры	400–600 (600–1000)	Различные, катализируют железо и его оксиды	Металлургические
C_mH_n	Восстановление	Деформация под действием паров	>1400	Различные ($SiO_2 \rightarrow SiO \rightarrow Si$)	Химические
Пары Zn, Pb	Заполнение пор металлом	Изменение объема при окислении	470–560	То же	Плавильные
SO_2	Образование низкоплавких соединений	Оплавление, разбухание	800–1000	Периклазовые ($MgO \rightarrow MgSO_4$), алюмосиликатные при 50–200 °С ($Al_2O_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3$)	Стеклоплавильные, стекловаренные, коксовые
B_2O_3	То же	Оплавление	>1000	Периклазовые ($MgO \rightarrow MgO \cdot B_2O_3$)	Стекловаренные
Пары щелочей	Образование легкоплавких силикатов	Уменьшение прочности, оплавление	600–900	Алюмосиликатные ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow$ $\rightarrow K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ или $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), периклазовые при 800–1000 °С ($MgO \rightarrow (Mg, Na_2)SO_4$)	Металлургические, стекловаренные, цементообжигательные
H_2	Восстановление	Деформация	<1400	Различные ($SiO_2 \rightarrow SiO \rightarrow Si$)	Химические, конвертирование газа
Cl_2	Образование хлоридов	Оплавление	900–1000	Алюмосиликатные $Fe \rightarrow (FeCl_3, FeCl_2)$	Химические
O_2	Окисление	Деформация	<400	Углеродистые и карбидкремнистые	Различные
H_2O	Гидратация		Низкая	Доломитовые и магнезитовые	Металлургические

Пары щелочей (K_2O, Na_2O) с муллитом с метакаолинитом образуют калиофиллит $K_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ и нефелин $Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$. Реакции идут с увеличением объема и сопровождаются отслаиванием части изделий. Коррозионная устойчивость огнеупоров увеличивается в ряду: шамотный (42 % Al_2O_3) → высокоглиноземистый (муллитовый 70 % Al_2O_3) → карбидкремниевый на глинистой связке → корундовый → карбидкремниевый самосвязанный → карбидкремниевый на нитридной связке. По отношению к алюмосиликатным огнеупорам наиболее агрессивны литиевые щелочи.

Природный газ и углеводороды (метан, этан) также разрушают огнеупоры. Так, при термическом разложении метана $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ при 850–900 °С образуются сажистый углерод и водород, выше 850 °С водород является более сильным восстановителем, чем CO. В этих условиях более устойчив корунд. Углерод в восстановительной среде разлагает муллит по реакции $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + 2C \rightarrow 3Al_2O_3 + 2SiO + 2CO$ с образованием монооксидов кремния и углерода.

Монооксид углерода является наиболее распространенным газовым корродиентом. Его корродирующее действие заключается в восстановлении оксидов огнеупора. Например, хромитопериклазовые и периклазохромитовые изделия восстанавливаются монооксидом углерода, когда температура изделий превышает 1600 °С, при которой восстанавливаются оксиды железа, содержащиеся в хромите. Ниже 1600 °С происходит их окисление. Циклические процессы восстановления–окисления сопровождаются объемными изменениями, вследствие чего огнеупор разрыхляется и теряет прочность.

Потери массы по реакции $MgO + C \rightarrow Mg + CO$ в среде CO и N_2 заметно различаются, как это следует из нижеприведенных данных:

Температура, °С	1510	1650
Потери массы:		
N_2	4,3	16,9
CO	1,3	9,3

Все виды магнезиальных изделий взаимодействуют с SO_2. В интервале 400–900 °С образуется $MgSO_4$, который при 1124 °С разлагается. При дальнейшем повышении температуры происходит дополнительное спекание периклазовых изделий за счет образования активной формы MgO, образующегося при разложении сульфата магния. Хлор со многими тугоплавкими оксидами дает легкоплавкие или летучие соединения, испарение которых обусловливает снижение прочности изделий. Термодинамическая возможность протекания реакции взаимодействия оксидов, входящих в состав различных огнеупорных материалов, с хлором в присутствии углерода при 850°С приведена ниже:

Реакция	$-\Delta G_T^0$, кДж/моль
$0{,}5\ SiO_2 + C + Cl_2 = 0{,}5SiCl_4 + CO_г$	86,1
$1/3\ Al_2O_3 + C + Cl_2 = 2/3\ AlCl_3 + CO_г$	107,1
$CaO + C + Cl_2 = CaCl_{2ж} + CO_г$	107,1
$1/2\ ZrO_2 + C + Cl_2 = 1/2\ ZrCl_4 + CO_г$	115,5
$1/2\ TiO_2 + C + Cl_2 = 1/2\ TiCl_4 + CO_г$	136,5
$MgO + C + Cl_2 = MgCl_{2ж} + CO_г$	159,6
$1/3\ Fe_2O_3 + C + Cl_2 = 2/3\ FeCl_{3ж} + CO_г$	170,1
$1/3\ Cr_2O_3 + C + Cl_2 = 2/3\ CrCl_{3ж} + CO_г$	252,0

Наибольшую устойчивость к хлору из рассматриваемых оксидов имеет диоксид кремния, наименее устойчивы MgO, Fe_2O_3 и Cr_2O_3. Рассмотренные оксиды по устойчивости к хлору и хлоридам ($SiCl_4$, $AlCl_3$, $ZrCl_4$, $TiCl_4$, $FeCl_3$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, NaCl) располагаются в следующий ряд: $SiO_2 > Al_2O_3 > CaO > ZrO_2 > TiO_2 > MgO > Fe_2O_3 > Cr_2O_3$. Однако кварцевые и динасовые материалы в магниевых электролизерах не нашли применения из-за низкой термостойкости и интенсивного химического разрушения под действием постоянного тока. При этом кремнезем взаимодействует с металлическим магнием с образованием силицида магния по реакции $SiO_2 + Mg \rightarrow Mg_2Si + 2MgO$. Наилучшую стойкость в этих условиях показывают слюдокристаллические материалы, получаемые методом литейной технологии из плавленых многокомпонентных алюмомагнезиальных оксидно-фторидных расплавов (калиевый или бариевый фторфлогопит).

2.6.12. Взаимодействие огнеупоров различного химического состава между собой

При высоких температурах между огнеупорами различного химического состава могут возникать нежелательные реакции. Нельзя, например, указывать рядом изделия алюмосиликатного состава и магнезитовые. При необходимости между изделиями различного химического состава размещают прокладку нейтрального огнеупора, чаще хромитовую. В табл. 2.12 приведены результаты лабораторных исследований реакционных температур, возникающих между различными огнеупорами.

Таблица 2.12. **Температура реакционного взаимодействия различных огнеупоров, °С***

Огнеупоры	Динасовые	Шамотные	Высокоглиноземистые (70 % Al_2O_3)	Хромитовые	Форстеритовые	Хромопериклазовые	Периклазохромитовые	Периклазовые
Динасовые	–	1500/1600	1600/–	1650/–	1700/–	1600/–	1600/–	1500/–
Шамотные	1500/1600	–	–	1600/–	1500/1600	1600/–	1600/1650	1400/1500
Высокоглиноземистые (70 % Al_2O_3)	1600/–	–	–	1600/1600	1650/1700	1600/1700	1600/1700	1500/1700
Хромитовые	1650/–	1600/–	1600/1600	–	1600/1650	1700/–	1700/–	1700/–
Форстеритовые	1700/–	1500/1600	1650/1700	1600/1650	–	1700/–	1700/–	1700/1700
Хромопериклазовые	1600/–	1600/–	1600/1700	1700/–	–	–	–	–
Периклазохромитовые	1600/1700	1600/1650	1600/1700	1700/–	1700/–	–	–	–
Периклазовые	1500/1600	1400/1500	1500/1700	1700/–	1700/1700	–	–	–

* По данным фирм США. В числителе – температура начала реакции; в знаменателе – температура начала разрушения, вызванного реакцией.

Глава 3

ТЕХНОЛОГИЯ ВАЖНЕЙШИХ ВИДОВ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Шамотные, полукислые и каолиновые огнеупоры

3.1.1. Определение

Шамотными называют огнеупорные изделия с содержанием Al_2O_3 от 28 до 45 %, изготовленные путем обжига сырца, сформованного из смеси огнеупорных глин или каолинов и шамота. Полукислыми называют огнеупорные изделия с содержанием менее 28 и более 65 % SiO_2, изготовленные путем обжига сырца, сформованного из огнеупорных глин или каолинов, отощенных обычно шамотом из полукислых глин и первичных каолинов, а также кварцевым песком, молотым кварцитом и кварцевым перлитом.

В зависимости от исходного сырья различают шамотнокаолиновые огнеупоры, которые получают с применением каолина, и обычные шамотные огнеупоры, изготовляемые из одних огнеупорных глин. По количеству шамота в массе различают бесшамотные и малошамотные изделия с содержанием шамота не более 30 %, шамотные – с содержанием шамота 40–65 % и многошамотные – с содержанием шамота более 80 %.

В зависимости от влажности шамотных масс, используемых при производстве, различают шамотные и полукислые изделия, изготовленные из пластичных и полусухих масс.

Огнеупорной основой шамотных, полукислых и каолиновых огнеупоров являются муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и кристобалит SiO_2 (частично корунд Al_2O_3).

3.1.2. Огнеупорные глины и каолины

Огнеупорными глинами называют землистые обломочные горные породы осадочного происхождения, которые состоят в основном из высокодисперсных гидроалюмосиликатов, образуют с водой пластичное тесто, сохраняющее при высыхании форму, и приобретают после обжига прочность камня. Кроме пластичных огнеупорных глин, в природе встречаются камневидные, или сухарные, глины, не образующие

с водой пластичного теста. Такие глины называют сухарями, кремневками, флинтами и т. п.

Главнейшие первичные породы, из которых образовались огнеупорные глины и каолины, – граниты и гнейсы. При выветривании сначала происходит их распад на составляющие минералы – кварц, слюду и полевые шпаты, затем под действием водных растворов углекислоты идет более глубокое разложение двух последних материалов. Полевой шпат, например, разлагается по следующей схеме:

$$\underbrace{K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2}_{\text{Полевой шпат}} + 2H_2O + CO_2 \rightarrow \underbrace{Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O}_{\text{Каолинит}} + K_2CO_3 + 4SiO_2.$$

Карбонат калия K_2CO_3 как растворимое соединение вымывается; остальные продукты реакции образуют горную породу, называемую каолином.

Основным слагающим каолин минералом является каолинит $Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$. Кроме каолинита, при выветривании полевых шпатов и слюд образуются и другие гидроалюмосиликаты: галлуазит $Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}4H_2O$, пирофиллит $Al_2O_3{\cdot}4SiO_2{\cdot}H_2O$, монтмориллонит $Al_2O_3{\cdot}4SiO_2{\cdot}nH_2O$, монотермит $0{,}2Me_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3SiO_2{\cdot}1{,}5H_2O{+}aq$ (где Me – K, Na).

В зависимости от преобладания того или иного глинистого минерала глины подразделяются на 7 групп: каолинитовые, гидрослюдистые, монтмориллонитовые, гидрослюдисто-каолинитовые, монмориллонито-каолинитовые, монтмориллонито-гидрослюдистые и полиминеральные, содержащие три и более глинистые минерала. Из этих минералов только монотермит, подобно каолиниту, является минералом, образующим большие месторождения огнеупорных глин; монтмориллонит слагает бентониты, не относящиеся к огнеупорным материалам; пирофиллит, хотя и встречается в больших скоплениях, имеет пока значение только для тонкокерамической промышленности, но может применяться и в огнеупорной промышленности; галлуазит и аллофан – редкие примеси в глинах и каолинах.

Кристалличность минералов глин колеблется от совершенных кристаллов до структурно неупорядоченных фаз.

Минералы каолинитовой группы. К этой группе относятся минералы каолинит, дикит и накрит с общей формулой $Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$, имеющие устойчивый состав, и галлуазит при том же содержании Al_2O_3 и SiO_2, отличающийся непостоянством содержания воды ($Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}nH_2O$). В решетке каолинита (рис. 3.1) имеются два параллельных базису различных слоя, чередующихся с друг другом;

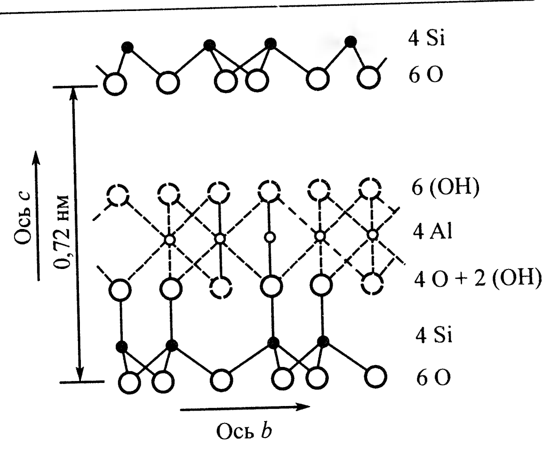


Рис. 3.1. Схематическая проекция структуры каолинита

первый слой состоит из гексагональных плоских сочленений тетраэдров SiO_4^{-4}, три иона кислорода которых лежат в плоскости ионов кремния, а четвертый ион кислорода находится над ионом кремния, образуя мост, связывающий тетраэдры с вышележащим ионом алюминия, который входит во второй слой. Ион алюминия, окруженный четырьмя группами OH^-, и с двумя ионами образует октаэдр, являющийся структурной единицей второго слоя.

Группа монтмориллонита. Минералы этой группы чаще встречаются в природе в виде осадочных железистых глин. Чистый минерал монтмориллонит имеет формулу $Al_2O_3{\cdot}4SiO_2{\cdot}nH_2O$, а фактически – $Al_{1,67}\{Na_{0,33}/Mg_{0,33}\}(Si_2O_5)_2(OH)_2$ (по Кингери). В структуре монтмориллонита ион кремния может замещаться ионом алюминия, а последний – ионом магния; избыточные валентности компенсируются ионами щелочных металлов, главным образом натрия. Содержание воды колеблется в широких пределах в зависимости от упругости ее паров в атмосфере.

Решетка монтмориллонита (рис. 3.2) имеет два вида слоев $Si(O{-}OH)_4$ и слои гидраргиллита, в которых ион алюминия окружен

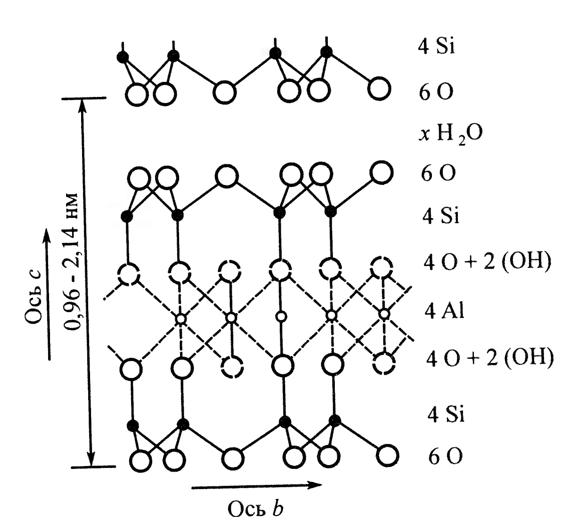


Рис. 3.2. Схематическая проекция структуры монтмориллонита

ионами O^{2-} и OH^-. Слоистые пакеты в отличие от каолинита построены иначе: каждый слой алюминиевых октаэдров связан валентными силами по оси *c* с одним из выше и одним ниже лежащим слоем тетраэдров SiO_2^{4-} и слоистый пакет имеет состав $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot xH_2O$. Связь между пакетами, осуществляемая вандерваальсовскими силами, в монтмориллоните значительно слабее, чем в каолините. Поэтому кристаллическая решетка монтмориллонита – раздвижная, с переменными расстояниями между пакетами по оси *c*, колеблющимися от 0,96 у сухого до 2,0 нм у насыщенного водой. Такая структура обусловливает большую его способность к набуханию. Тетраэдрический и октаэдрический слои могут чередоваться в глинистых минералах различным образом, образуя несколько характерных групп. Сочетание слоев положено в основу классификации глинистых минералов.

Степень упорядоченности структуры каолинита (его кристалличность) может быть выражена количественно индексом кристалличности. По Хинкли, этот индекс представляет собой отношение суммы высот двух пиков *A* и *B* дифрактограммы, отвечающие плоскостям $\bar{1}\bar{1}0$ и $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ исследуемого каолинита к общей высоте A_t, характерной для области углов 2θ от 18 до 24 град (рис. 3.3):

$$J = (A + B)/A_t. \tag{3.1}$$

По Хинкли, все каолины по индексу кристалличности *J* подразделяются на шесть классов: I 0,3–0,58, II 0,5–07, III 0,6–0,84, IV 0,71–1,0, V 0,83–1,1 и VI 0,97–1,34.

Каолины, оставшиеся на месте разрушения первичных горных пород, называют первичными в отличие от вторичных, перенесенных водными или воздушными потоками и переотложенных на более или менее далеком расстоянии от места образования. Месторождений таких каолинов сравнительно мало.

Огнеупорные глины отличаются от вторичных каолинов большей загрязненностью и более высокой дисперсностью. Так, содержание соединений железа во многих каолинах не превышает десятых долей процента, а в огнеупорных глинах оно достигает до 3–5 %; содержание K_2O, Na_2O, CaO, MgO и других оксидов в каолинах в общей сложности редко достигает 1–1,5 %, в огнеупорных глинах оно часто составляет 3–4 %.

В каолинах обычно встречаются остатки горных пород, из которых образовался каолинит (кварцевый песок, гравий, полевые шпаты, слюды). Эти примеси не содержатся или содержатся в существенно меньшем количестве в огнеупорных глинах. Различия в образовании глин настолько велики, что несмотря на большое их количество трудно найти глины разных месторождений с одинаковыми во всех отношениях составом и свойствами.

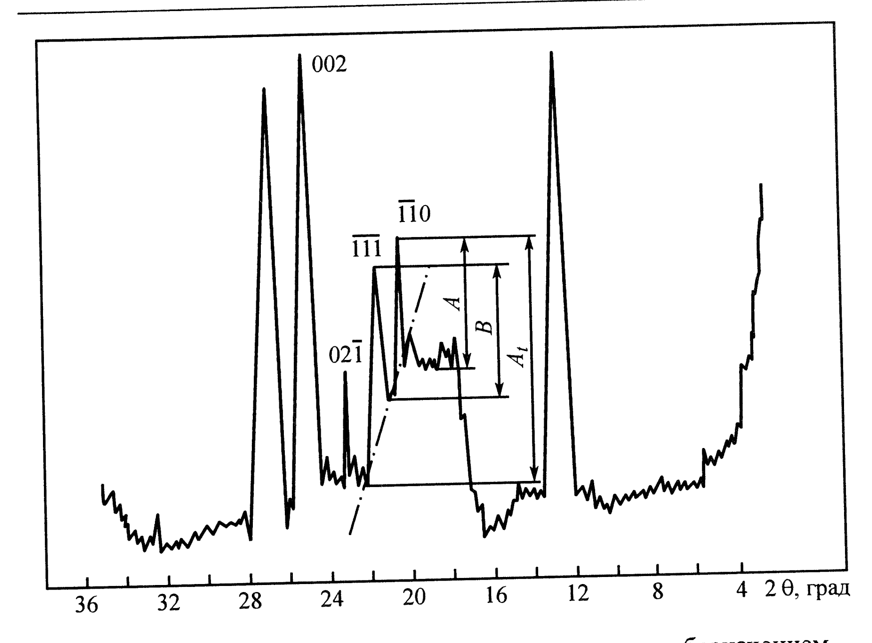


Рис. 3.3. Дифрактограмма глуховецкого каолина с обозначением индекса кристалличности (по Хинкли)

Зерновой, химический и минеральный составы огнеупорных глин и каолинов

Глины и каолины относят к полидисперсным материалам. Они не однородны по составу и свойствам. Фракция глин 0,01–0,005 мм имеет обломочный характер; минеральный (и химический) состав этой фракции определяется составом пород, при выветривании которых образовались данные глины. В их состав входят кварц, полевые шпаты, слюды и тяжелые минералы: гранат, магнетит, пирит, марказит, циркон и др. Фракция 0,005–0,001 мм является промежуточной, в ней содержатся обломочный материал и продукты химического разложения первичных горных пород. В материалах фракции мельче 0,001 мм первичные продукты механического выветривания горных пород обычно не содержатся. Фракция мельче 0,001 мм состоит из продуктов химического выветривания – каолинита, монотермита

и других алюмосиликатов, ее называют глинистой субстанцией. По содержанию глинистой субстанции определяют пластичность глин. Чем больше фракции мельче 0,001 мкм содержится в глине, тем она пластичнее, обладает большим водозатворением, связанностью и лучше спекается.

Зерновой состав. Частицы каолина имеют форму пластинок, листочков или чешуек толщиной около 0,72 нм. Эти листочки и чешуйки плотно соединяются друг с другом своими широкими плоскостями, образуя призмы и червеобразные сростки, или находятся раздельно, имея размеры, одинаковые с коллоидными частицами. Этим и объясняется, что собственно глинистое вещество обладает свойствами коллоидов. Примерный зерновой состав некоторых огнеупорных глин приведен в табл. 3.1.

***Таблица 3.1.* Зерновой состав образцов огнеупорных глин**

Глина	Содержание, %, фракций, мм				
	>0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,001
Часов-ярская пластичная	0,1	0,3	9,3	12,5	78,6
Латненская:					
пластичная	0,7	2,6	15,1	15,0	67,4
полукислая	7,4	10,1	21,4	14,5	47,6
Любытинская пластичная	1,6	2,0	0,8	9,0	86,6
Владимировский каолин (вторичный)	12,5	29,5	12,0	12,5	33,5

В соответствии с ГОСТ 9169 глины по содержанию тонкодисперсных фракций делят на четыре основные группы, в которых основным классификационным признаком является содержание фракций мельче 10 и мельче 1 мкм. Глины, содержащие более 85 % фракции мельче 10 мкм, в том числе более 60 % фракции мельче 1 мкм, считаются высокодисперсными. Соответственно, глины, содержащие эти фракции в количествах менее 30 и 15 %, относятся к грубодисперсным. Зерновой состав глин (одного и того же типа) характеризуется большими отклонениями. Глины с содержанием 50–60 % фракции мельче 0,001 мм относят к тонкодисперсным.

Химический состав. В природе никогда не встречаются каолины и огнеупорные глины с составом, точно отвечающим формуле каолинита $Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$ (39,5 % Al_2O_3, 46,6 % SiO_2, 13,9 % H_2O).

Основные примеси в каолинах и огнеупорных глинах: свободные кремнезем и глинозем, коллоидный кремнезем, оксиды щелочных и щелочноземельных элементов, соединения железа, титана и других металлов, органические примеси в виде углистых включений, гумусовых кислот и др. Содержание SiO_2 в огнеупорных глинах и каолинах достигает до 70 % и более. Кремнезем как примесь в глинах находится обычно в виде кварцевого песка, снижающего пластичность и огнеупорность глин, повышающего температуру их спекания, обусловливающего в некоторых случаях разрыхление глин при обжиге в условиях высоких температур.

По содержанию глинозема Al_2O_3 (в прокаленном состоянии) глины подразделяют на высокоосновные (>40 %), основные (28–40 %), полукислые (15–28 %) и кислые (<15 %). При увеличении содержания глинозема в огнеупорных глинах повышается их огнеупорность. Глинозем в глинах содержится связанным в каолините, в других гидроалюмосиликатах, а иногда в виде гидратов глинозема. Неорганические примеси снижают огнеупорность глин и каолинов, и поэтому их называют плавнями. Количество примесей в огнеупорных глинах обычно не превышает 7 %. Плавнями могут быть соединения железа, кальция, магния, калия, натрия, титана и др. Железо в глине содержится в виде минералов, пирита, марказита FeS_2, сферосидерита и гидроксидов. Особенно вредными, подлежащими удалению примесями являются пирит и марказит, когда они находятся в виде образований размерами до 3–5 см и выше. Мелкие зерна пирита (< до 2 мм) образуют на изделиях при обжиге выплавки и мушки. Другие примеси железа, как правило, тонкодисперсны, распределены более равномерно и поэтому менее вредны, чем пирит и марказит. Содержание железа в пересчете на Fe_2O_3 в огнеупорных глинах составляет 0,5–3,5 %, в каолинах оно не превышает 1,5 %.

Щелочи встречаются в глинах чаще всего в виде слюды $K_2O{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}2H_2O$, реже в виде полевых шпатов $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2$ и $K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2$, а в глинах некоторых месторождений входят в состав основного минерала, например монотермита – $0{,}2K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3SiO_2{\cdot}1{,}5H_2O + aq$. Щелочи в глинах содержатся в количестве 0,5–3,5 %.

Довольно распространенной примесью в огнеупорных глинах является TiO_2, чаще всего присутствующая в виде минерала рутила. Содержание TiO_2 составляет 0,5–2,0 %. Обычными примесями в глинах служат CaO и MgO. Их суммарное содержание составляет 0,1–1,50 %. Из органических примесей в глинах присутствуют каменный уголь, торф и др.; при содержании их в количестве 10–15 % глины называют углистыми.

10 — 2047

По химическому составу (по предложению Августинника) глины классифицируют на группы, в которых в качестве показателей принято отношение молей Al_2O_3/SiO_2 и суммы молей плавней:

$$\sum(R_2O + RO + Fe_2O_3).$$

Химический состав глин определяет их пригодность для изготовления тех или иных изделий (рис. 3.4).

Потери массы при прокаливании ($\Delta m_{прк}$). При прокаливании глин до 900 °С из них удаляются химически связанная вода, углекислота карбонатов, выгорают органические примеси и сера. В глинах с незначительным содержанием органических веществ и обычным количеством примесей $\Delta m_{прк}$ зависят в основном от присутствия в них глинистого вещества. В связи с этим по потере при прокаливании, которая определяется быстро и легко, можно косвенно судить о количестве каолинита, а следовательно, и глинозема (табл. 3.2).

Минеральный состав. Огнеупорные глины основных месторождений России подразделяют на три минеральных типа: 1) каолинитовые; 2) гидрослюдистые-монотермитовые; 3) гидраргиллитовые. Встречаются глины промежуточных типов, состоящие из смеси этих минералов; наиболее распространены каолинитовые глины. Каолинитовые и гидрослюдистые глины могут иметь близкий химический состав, но, как правило, глины с высоким содержанием глинозема являются каолинитовыми и высокоспекающимися, а глины гидрослюдистые с высоким содержанием щелочей – монотермитовыми и низкоспекающимися.

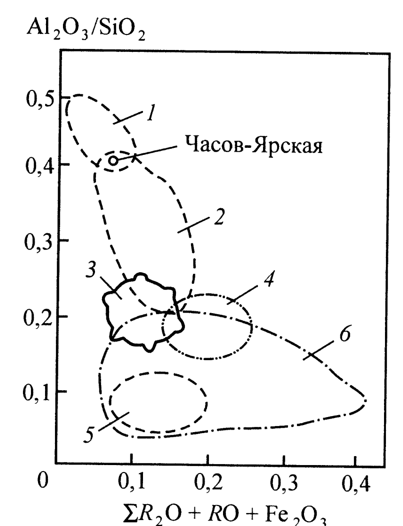


Рис. 3.4. Группировка глин в зависимости от их состава (по Августиннику) для производства

шамотных огнеупоров (*1*); кислотоупорных изделий и плиток (*2*); гончарных и терракотовых изделий (*3*); черепицы (*4*); каменных изделий и кирпича (*5*,*6*)

К а о л и н и т $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ имеет плотность 2,58–2,59 г/см^3, твердость около 1; цвет белый или окрашенный органическими либо железистыми примесями в светло-желтые тона. Под микроскопом као-

Таблица 3.2. **Химический состав огнеупорных глин и каолинов, %**

Глина	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_2	$\Delta m_{прк}$
Часов-Ярская пластичная, высший сорт	51,60	1,37	33,32	0,90	0,53	0,57	2,59	0,69	0,18	8,42
Латненская полукислая	61,01	1,71	25,52	1,00	0,39	0,29	0,37	0,36	0,06	9,79
Любытинская полусухарная	45,54	1,18	36,03	1,93	0,55	0,37	0,77	0,08	0,26	13,19
Владимировский каолин вторичный	42,27	0,78	36,70	0,83	0,30	0,33	0,39	0,38	0,17	12,51
Просяновский каолин обогащенный (по Августиннику)	46,48	0,30	38,83	0,45	0,35					13,6

линит наблюдается только при больших увеличениях в виде отдельных пластинок. В глинах некоторых месторождений (Трошковского) пластинки каолинита цементируются коллоидной кремнекислотой в призматические скопления. При обжиге такие скопления расширяются подобно гармошке; отдельные пластинки каолинита спекаются, уменьшаясь в объеме. Кислоты HCl и HNO_3 на каолинит почти не действуют; H_2SO_4, особенно при нагревании, разлагает каолинит сравнительно легко. Каолинит относят к триклинной сингонии. Кристаллы его имеют форму псевдогексагональных чешуек, пластинок, часто собранных в столбики («колода карт») и другие образования. Скопления кристаллов имеют совершенную спайность по плоскости (001) и легко расщепляются на гибкие и неупругие пластинки. При прессовании глин скопления каолинита ориентируются по отношению к плоскости прессования как плоскостями (001), так и плоскостями (100), (010), (110). Ориентировка частиц зависит от давления прессования, реологических свойств массы, влажности и природных свойств глин.

Монотермит $0{,}2M_2O\cdot Al_2O_3\cdot 3SiO_2\cdot 1{,}5H_2O+aq$ имеет кристаллы пластинчатой формы, но не образует скоплений; он отличается от каолинита оптическими и физическими свойствами. Открыт академиками Белянкиным и Куманиным. Содержание монотермита в глинах обусловливает их пониженную температуру спекания и высокую пластичность.

Гидраргиллит $Al(OH)_3$ (65,4 % Al_2O_3, 34,6 % H_2O) имеет плотность 2,35 г/см^3, твердость 2,0–2,5; цвет белый, кристаллы тонкочешуйчатого сложения. Гидраргиллит часто встречается вместе с другими гидратами глинозема – бёмитом и диаспором.

β-Кварц SiO_2 содержится в глинах как в крупных фракциях, так и в тонких. В зависимости от этого кварц по-разному влияет на технические свойства глин. Кварц, содержащийся в огнеупорных глинах некоторых месторождений, растрескивается при обжиге, увеличивая пористость массы. С кислотами, за исключением HF, не реагирует; при взаимодействии с последней образует летучее соединение SiF_4.

Пирит FeS_2, имеющий твердость 6,0–6,5, легко определяется по светлому латунно-желтому цвету и штриховатости граней. В глинах встречается обычно в виде мелких зерен, а иногда в виде крупных агрегатов размером более 5 см.

Марказит FeS_2 отличается от пирита копьевидными или таблитчатыми формами. В глинах Богдановичского месторождения встречается в виде крупных сростков шаровидной формы.

Кальцит $CaCO_3$ встречается чаще в виде единичных зерен. С разбавленной HCl легко реагирует с шипением, выделяя CO_2.

Рутил TiO_2 встречается в тонкораспыленном состоянии.

В качестве других примесей в огнеупорных глинах встречаются сидерит $FeCO_3$, гипс $CaSO_4\cdot 2H_2O$, турмалин $(Na,Ca)(Mg,Al)_6\cdot[B_3Al_3Si_6(O,OH)_{30}]$, циркон $ZrSiO_4$, дистен $Al_2O_3\cdot SiO_2$ и др. В производстве глиноземокремнеземистых изделий монтмориллонитовые глины могут применяться в виде добавки в связку в качестве пластификатора и пирофиллит взамен шамота.

Свойства огнеупорных глин и каолинов

Физические свойства и огнеупорность. Плотность каолинов, определенная после высушивания при 150 °С, составляет 2,58–2,62 г/см^3, твердость 2–2,5. Плотность глин изменяется в более широких пределах (2,5–2,8 г/см^3). Огнеупорность глин и каолинов равна 1580–1770 °С и зависит в основном от их химического состава.

Пластичность. Пластичностью называют способность увлажненных глин под действием незначительных внешних усилий изменять свою форму без появления трещин и сохранять ее в статическом состоянии. Пластичность глин обусловливается их коллоидно-дисперсными свойствами. Она повышается с уменьшением размера слагающих их частиц. Пластичность у различных глин неодинакова; некоторые глины вообще ее не имеют. Глины подразделяют на высокопластичные, пластичные, среднепластичные, малопластичные и непластичные. Каждому сорту огнеупорных глин присваивается буквенное обозначение месторождения (одна или две буквы), затем следует цифра, указывающая сорт глины; полукислые и углистые глины дополнительно обозначают буквами ПК и У соответственно. Для некоторых глин имеются дополнительные обозначения: полусухарная – ПС, пластичная – П, сухарная – С.

Связность и связующая способность. Из-за большой усадки глин при сушке и обжиге из одних глин трудно изготовлять изделия правильной формы и точных размеров, поэтому в технологии шамотных огнеупоров к глинам добавляют шамот. Количество добавляемого шамота зависит от связующей способности глин, под которой понимают свойство глин в присутствии воды связывать непластичные материалы (шамот) с получением после формования или прессования достаточно прочных изделий. Чем выше пластичность глин, тем выше их связующая способность. Однако связующая способность и пластичность – это различные свойства. По связующей способности, т. е. по количеству песка, связываемого глиной, глины делят на четыре группы: связующие с содержанием песка 50 %; пластичные (20–50 %),

тощие (20 %) и камнеподобные (сухари и сланцы), которые не образуют теста и не обладают связывающей способностью.

Изменения, происходящие в глине при увлажнении

При увлажнении абсолютно сухой глины происходят следующие физико-химические процессы: 1) выделяется тепло (теплота смачивания); 2) происходит набухание, т. е. увеличение глины в объеме; 3) в зависимости от количества добавленной воды глина образует полусухую, в той или иной мере связанную массу, пластичное тесто или текучую суспензию (шликер) с различной склонностью к коагуляции. Теплота смачивания глин составляет от 2 до 20 кДж/кг. Набухание глин имеет технологическое значение, особенно когда глина не увлажняется до образования пластичного теста. Коагуляция также влияет на технологический процесс, так как вследствие уменьшения при этом общей поверхности частиц глины снижается их связующая способность, и такой шликер трудно перекачивать. К коагулирующим глиняным суспензиям для повышения их устойчивости добавляют электролиты.

В глинах различают равновесную, или гигроскопическую, воду, воду затворения и химически связанную. Равновесной называют воду, которую глины поглощают из окружающей среды вследствие своей гигроскопической способности. Ее количество всегда значительно ниже содержания воды в глинах при состоянии наибольшей пластичности последних. Глины с оптимальным количеством воды образуют тесто нормальной густоты; в этом состоянии глина пластична, но не клейка. Она только слегка, подобно мелу, пачкает руки. По этому простому признаку удобно контролировать количество добавляемой воды, необходимой для получения глиняной массы, в состоянии наибольшей пластичности.

При определении величины водозатворения пользуются двумя выражениями: абсолютным $W_а$ и относительным $W_о$ водозатворением, которые вычисляют по формулам

$$W_а = [(b - a)/a]\cdot 100\ \%; \qquad (3.2)$$

$$W_о = [(b - a)/b]\cdot 100\ \%, \qquad (3.3)$$

где *a* – масса абсолютно сухой глины; *b* – масса увлажненной глины.

Ниже дано водозатворение тонкодисперсных глин высоко- (В), средне- (С) и малопалстичных (М):

Глина	В	С	М
$W_а$, %	35–40	25–30	20–25
$W_о$, %	25–30	20–25	15–20

Система глина–вода. В технологии огнеупоров и других керамических производствах глины и каолины используются в увлажненном состоянии; в полусухих массах вода содержится в количестве 5–10 %, в пластичных 16–23 %, в литейных 35–45 %. В присутствии воды вскрывается пластичность глин; глинистые частицы приобретают заряд и их суспензии могут разжижаться. В глинистом тесте проявляются тиксотропные свойства. Многие свойства огнеупорных глин, затворенных водой, зависят от их обменных катионов или от их сорбированного комплекса, представление о котором можно получить из рассмотрения двойного электрического слоя Гельмгольца–Гуи, существующего на глинистой частице, несущей на себе в водной суспензии отрицательный электрический заряд (рис. 3.5).

Распределение ионов в растворе вблизи твердой частицы зависит от двух противоположных влияний. Электростатические силы конденсируют положительные ионы вокруг твердой частицы, в то время как силы молекулярного теплового движения стремятся равномерно распределить ионы в растворе. В результате этого в растворе устанавливается равновесие ионов, а на поверхности раздела твердая частица – жидкость возникают два потенциала: термодинамический и электрокинетический. Термодинамический ε-потенциал представляет собой

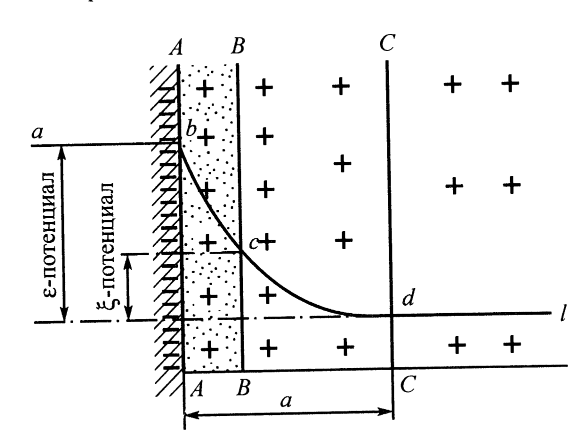


Рис. 3.5. Двойной электрический слой Гельмгольца–Гуи:

AA – граница раздела двух фаз – твердой глины и воды с растворенными в ней веществами; *BB* – граница неподвижной (точечный пунктир) и подвижной (справа от *BB*) части диффузионного слоя; *CC* – граница диффузионного слоя; *ab* – уровень потенциала в твердой фазе; *dl* – уровень потенциала в жидкости; *bc* – падение потенциала в пределах неподвижной части двойного слоя; *cd* – падение потенциала в пределах подвижной части двойного слоя (ξ-потенциал)

разновидность потенциалов на границе раздела фаз. Электрокинетический ξ-потенциал представляет собой разность потенциалов, возникающую при относительном перемещении одной из фаз. Величина этого потенциала равна разности потенциалов неподвижной и подвижной частей диффузионного слоя ионов.

Если в дисперсионную среду глинистой суспензии дополнительно к ионам H^+ и OH^- ввести другие ионы, например катионы Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} и т. д., то на поверхности в двойном электрическом слое будут происходить реакции замещения (обмен) ионов водорода со всеми указанными ионами до установления полного равновесия в соответствии с уравнением

$$\frac{c_1\Gamma_2}{c_2[\Gamma_{\sim} - \Gamma_2]} = k, \qquad (3.4)$$

где c_1 – равновесная концентрация в растворе первого иона; c_2 – то же второго иона; $\Gamma_{\sim}$ – общая сорбционная способность данной глины; Γ_2 – количество второго сорбированного иона; $(\Gamma_{\sim} - \Gamma_2)$ – количество сорбированного первого иона; k – константа равновесия обменной реакции.

Введенные катионы в соответствии с их концентрацией распределяются в неподвижной и подвижной частях диффузионного слоя. Общее количество ионов, закрепленных в неподвижном слое, образует сорбированный комплекс глины, обычно рассчитываемый в миллиграм-эквивалентах на 100 г сухой глин. Величина сорбированного комплекса у разных глин и каолинов колеблется в широких пределах (табл. 3.3).

***Таблица 3.3.* Величина сорбированного комплекса глин и каолинов**

Материал	Поглощенный катион, мг-экв. на 100 г				Сумма
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	
Глуховецкий каолин	8,6	0,7	0,5	20,0	29,8
Латненская глина	3,6	0,8	0,4	2,1	6,9
	8,1	3,0	3,7	2,6	17,2
	7,7	2,0	0,54	1,4	12,5
Кавказский бентонит	33,7	12,5	11,3	36,6	92,1

Введение в систему глина – вода одновалентных катионов Na^+ и K^+ увеличивает степень сольватации глинистых частиц и повышает стабильность системы. Введение двухвалентных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, трехвалентного Al^{3+}, четырехвалентного Th^{4+} уменьшает стабильность системы и может вызвать слипание глинистых частиц, их коагуляцию и выпадение твердой фазы в виде осадка.

Усадка глин при сушке и обжиге. Различают усадку, т. е. уменьшение первоначального объема заготовок, при сушке (воздушную), при обжиге (огневую) и полную, равную сумме воздушной и огневой. Линейную усадку a рассчитывают по формуле

$$a = [(l_1 - l_2/l_1)\cdot 100\ \%, \qquad (3.5)$$

где l_1 и l_2 – линейные размеры образца соответственно до и после сушки или обжига.

Объемная усадка примерно равна утроенной линейной. Воздушная усадка глин составляет от 3 до 12 %, огневая от 3 до 16 %. Усадка пластичных глин больше, чем тощих. Введение отощающих материалов в глины уменьшает их общую усадку. С ростом содержания в глинах влаги усадка при сушке увеличивается:

Влажность глины, %	5	10	15	20	25
Объемная усадка при сушке, %......	0	1	4	7	11

Объемная усадка меньше объема удаленной воды, что указывает на присутствие в высушенной глине пор, заполненных воздухом.

Упругое расширение глин при прессовании. Огнеупорные глины при прессовании сжимаются. После снятия давления происходит упругое расширение сначала в пресс-форме, а затем и после освобождения из формы в направлении, обратном сжатию. Величина упругого расширения составляет в зависимости от влажности у различных глин 3–9 % при давлении прессования 40 МПа, что имеет большое технологическое значение. Глины, высушенные до влажности около 2 %, резко ухудшают упругие свойства и в дальнейшем при увлажнении водой они не восстанавливаются. Упругое расширение находится в корреляционной зависимости от индекса текстуры, снижаясь с уменьшением индекса.

Изменения, происходящие в глинах при обжиге

При обжиге в глинах и каолинах происходят сложные и глубокие изменения: проявляется огневая усадка, изменяется минеральный состав, при нагревании до 400 °С постепенно удаляется слабосвязанная вода из кристаллической решетки каолинита. Важнейшие физико-

химические превращения при обжиге показаны на термограммах глин и каолинов (рис. 3.6). Термические эффекты кривой, показанной на рис. 3.6, обусловлены следующими процессами. В интервале 450–600 °С удаляется химически связанная вода вследствие разложения каолинита по реакции

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow [Al_2O_3 + 2SiO_2] + 2H_2O.$$

Реакция идет с поглощением тепла (эндотермический эффект). Соединение $[Al_2O_3+SiO_2]$ – аморфный продукт, представляющий собой не механическую, а более тесную смесь глинозема и кремнезема с взаимным проникновением компонентов и частичным сохранением структуры каолинитовой решетки. Аморфный продукт состава $[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2]$ называют метакаолинитом. Каолинит, лишенный химически связанной влаги, необратимо теряет пластичность.

Первый экзотермический эффект при 900 °С (начало) приписывают кристаллизации муллита; второй экзотермический эффект при 1100–1250 °С объясняют переходом в кристобалит аморфного кремнезема, оставшегося после распада каолинита. При нагревании минералов группы монтмориллонита наблюдаются три эндотермических эффекта при температурах около 150, 700 и около 820 °С. При 400–1000 °С карбонаты диссоциируют с выделением углекислоты, сульфиды окисляются с образованием сернистого газа, органические примеси выгорают. Эти процессы сопровождаются значительной потерей массы, некоторым увеличением пористости и уменьшением объема. Механическая прочность при этом не уменьшается, а увеличивается. При 1100 °С с выделением тепла метакаолинит перестраивается с образованием в конечной стадии муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$:

$$3[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2] \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2.$$

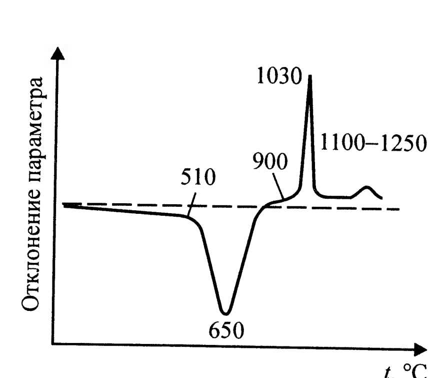


Рис. 3.6. Дифференциальная кривая нагрева чистого каолинита; числа на кривых – температура, °С

С ростом температуры количество муллита непрерывно увеличивается и достигает максимума при 1250–1350 °С. Длительная выдержка при температурах выше 1200 °С не влияет на увеличение выхода муллита, но способствует росту его кристаллов. Теоретически весь глинозем, содержащийся в глине или каолине, должен переходить в муллит, но практически выход муллита никогда не достигает теоретического. В табл. 3.4 приведен выход муллита из некоторых глин, определенный методом рационального химического анализа.

***Таблица 3.4.* Выход муллита из некоторых глин**

Глина	Выход муллита, %, при температуре °С	
	1300	1500
Часов-ярская Ч1	33,4	–
Латненская ЛТ1	50,3	54,8
Боровичско-любытинская:		
пластичная	42,3	48,3
полусухарная	40,1	52,1
сухарная	31,6	58,10
Богдановичская (полдневская)	42,5	44,5

Различие, наблюдаемое в выходе муллита при 1300 и 1500 °С, в основном обусловливается различной величиной его кристаллов: при 1300 °С кристаллы относительно мелкие и в ходе анализа частично растворяются в плавиковой кислоте. Одновременно с образованием муллита идет процесс спекания. Температура начала спекания соответствует резкому изменению усадки. За температуру окончания спекания принимают ту температуру, при которой усадка практически прекращается, а водопоглощение спекшейся глины будет составлять около 2 % (рис. 3.7).

Температура начала и окончания спекания зависит не от огнеупорности глин, а от их химического и минерального составов и дисперсности. У монотермитовых глин более низкая температура спекания, чем у каолинитовых; чистые каолины обычно являются трудноспекающимися. У большинства огнеупорных глин усадка начинается при 600–650 °С

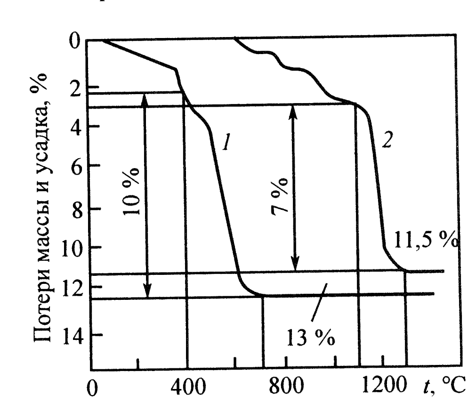


Рис. 3.7. Потери массы (*1*) и огневая усадка (*2*) белкинской глины в зависимости от температуры *t*; температура начала спекания 1120 °С

и протекает медленно и равномерно до 900–1000 °С. Выше этой температуры усадка идет интенсивно и заканчивается при 1250–1400 °С. Увеличение в объеме, наблюдаемое у часов-ярской, а также у некоторых других глин выше 1300 °С вызывается вспучиванием. Последнее обусловливается выделением газообразных продуктов и их расширением, что наблюдается при пережоге глины, т. е. при обжиге выше температуры спекания. Присутствие кремнезема вследствие его роста при обжиге в значительной степени компенсирует усадку глин.

Муллит, образующийся при обжиге глин и каолинов, содержит различные примеси и этим отличается от синтетического. Кристаллическая структура муллита очень близка к силлиманиту, т. е. муллит имеет структуру спаренных цепочек $[Si_2O_5]_\infty$, в которых Si^{4+} частично изоморфно замещен на Al^{3+}. Однако структура муллита отличается от структуры силлиманита тем, что часть атомов алюминия и кремния в муллите распределена статистически. Ион Al^{3+} имеет в муллите как шестерную $[AlO_6]$, так и четверную $[AlO_4]$ координацию. Решетка муллита построена из групп $[AlO_6]$ и $[AlO_4]$ и островных групп $[SiO_4]$. Эти группы образуют цепи, вытянутые вдоль оси *c*. Структурная формула муллита имеет вид $Al_4O_3\,[Al\,Si_2O_3]_2$ или $Al_4\,[Al\,(Si_2Al)O_{13}]$.

В решетке муллита имеются пустоты радиусом 0,06 нм, в которые могут внедряться ионы меньшего и близкого радиусов: Al^{3+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} и др. Количество внедренного иона Al^{3+} может достигать 6 %, Ti^{4+} 1,5 % и Fe^{3+} 3 %. Вследствие близости ионных радиусов ионов Al^{3+} и Fe^{3+} (0,057 и 0,067 нм) происходит частичное изоморфное замещение иона Al^{3+} в решетке муллита на ион Fe^{3+}. Общее количество железа в решетке муллита (внедрение и замещение) зависит от температуры обжига. При 1200 °С все железо находится в стеклофазе, при 1350 °С ион Fe^{3+} частично входит в решетку муллита, а стекло обедняется железом; выше 1350 °С железо частично выходит обратно из решетки. Внедрение ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} неосуществимо, так как влечет за собой распад муллита на корунд и, соответственно, анортит и сапфирин. Точно так же K_2O и другие щелочи уже при 1200 °С разлагают муллит.

Отдельные кристаллы муллита не образуют между собой прямой связи. Муллит встречается в двух кристаллографических формах: игольчатой и короткопризматической. Образование той или иной формы муллита зависит от температуры. При очень медленном нагреве каолинов до невысоких температур муллит образуется в призматической форме, так как она более устойчива. При быстром нагреве до высоких температур (>1400 °С) образуется игольчатый муллит.

По химическому составу муллит $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ (тип 3/2) образуется в твердой фазе, а $2Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ (тип 2/1) кристаллизуется из расплава.

Известен также сферолитный муллит, образующийся при кристаллизации так называемого азотсодержащего муллита. Азот присутствует в материале в виде иона N^{3-} в тетраэдрической координации с ионами Si^{4+} и Al^{3+}, замещая частично кислород: $Al_3Si_2O_7N$. Азотосодержащий муллит получают плавлением SiO_2 и Al_2O_3 в среде азота и в присутствии фторсодержащих соединений (LiF, AlF_3, MgF_2 и т. п.) как катализаторов кристаллизации.

Игольчатый муллит армирует стекловидную фазу, поэтому огнеупорность материала, содержащего игольчатый муллит, выше огнеупорности материала, содержащего короткопризматический муллит, при одинаковом химическом составе материалов. Образование той или иной формы муллита зависит от температурных условий. При очень медленном нагреве до сравнительно невысоких температур муллит образуется в призматической изометричной форме, так как эта форма термодинамически более устойчива. При обратном нагреве до высоких температур (1300–1400 °С и выше) образуется игольчатый муллит. Очень мелкие кристаллики муллита этой формы при длительном нагревании и сравнительно невысоких температурах (1200 °С) могут переходить в короткопризматический муллит, который в игольчатый муллит не переходит.

При обжиге глин и каолинов в них одновременно с муллитом и кристобалитом образуются аморфная часть и жидкая фаза (после охлаждения – стеклофаза). Щелочи сильно взаимодействуют с кристобалитом и переводят его в жидкую фазу, количество которой прямо зависит от содержания в алюмосиликатах щелочей. Соотношением и составом фаз, получающихся при обжиге глин и каолинов, определяются важнейшие свойства алюмосиликатных огнеупоров. На основании физико-химических представлений об устойчивости считается, что кристаллическая часть наиболее стабильна, так как потенциальная энергия у нее более низкая. Стекловидная часть, которая, помимо собственно стекловидной фазы, включает некоторое количество аморфного вещества, метастабильна, так как ее потенциальная энергия более высока. С этой точки зрения следует стремиться к получению алюмосиликатных изделий с возможно меньшим содержанием стекловидной части.

Однако вследствие гетерогенности строения разрушение изделий обычно идет по более слабому месту – стеклофазе, поэтому состав стеклофазы имеет существенное значение. Нельзя считать, что из двух одинаковых по химическому составу и пористости алюмосиликатных изделий будет устойчивее то, в котором больше содержится муллита. Опыт показывает, что лучшим шамотным огнеупором будет тот, в ко-

тором жидкая фаза будет включать глинозем сверхэвтектического состава. Стекловидная фаза образуется в результате плавления примесей и частично растворения кристобалита в его метастабильной субмикроскопической форме. Химический состав стекловидной фазы зависит от общего состава глины или каолина до обжига и количества образующегося муллита. При выходе муллита, близком к теоретическому, содержание глинозема и кремнезема в стекловидной фазе приближается к эвтектическому составу глинозема и кремнезема в системе Al_2O_3–SiO_2 (температура плавления эвтектики 1595 °С). Характерный состав стекловидной фазы, %: SiO_2 ~80,0, Al_2O_3 10,0–17,7, Fe_2O_3 0,7–2,6, TiO_2 1,1–3,2, CaO 0,4–1,7, MgO 0,4–0,9 и Me_2O 1,3–5,4, где *Me* – K, Na.

Главнейшие месторождения огнеупорных глин и каолинов в России

По данным Российского геологического фонда, на территории страны учтено месторождение огнеупорных глин с суммарным запасом по категориям А + В + С более 1,5 млрд т. Большая часть запасов (до 70 %) приходится на Ленинградский, Воронежский, Тульский, Свердловский и Челябинский административные районы, которые также занимают ведущее место в добыче огнеупорных глин. В Новгородской области находится известное Боровичско-Любытинское месторождение высококачественных огнеупорных глин, в Тульской области на базе Суворовской группы месторождений добываются огнеупорные глины, применяемые предприятиями Центра, в Воронежской области расположено крупнейшее Латненское месторождение огнеупорных глин. Основная масса балансовых запасов огнеупорных глин Свердловской области сосредоточена на трех месторождениях – Белкинском, Троицко-Байновском и Курьинском. Наиболее крупными месторождениями огнеупорных глин Южного Урала являются Нижне-Увельское, Берлинское и Бускульское в Челябинской области, Кумакское – в Оренбургской. В Сибири имеется крупное Трошковское месторождение глин. Наиболее крупные месторождения каолинов России находятся на Урале – Кыштымское, Чекмакульское, Еленинское, Невьянское, Домбровское. В производстве огнеупоров используют главным образом переотложенные каолины, потребление которых составляет примерно 15–18 % общей добычи.

*Камнеподобные и гидрагиллитовые глины.*По химическому составу камнеподобные глины не отличаются от обычных огнеупорных как содержанием SiO_2 и Al_2O_3, так и количеством химически связанной воды и присутствующих в них примесей. По минеральному составу камнеподобные глины относят к каолинитовым. Для них характерны полное отсутствие пластичности, нераспускаемость в воде и незначительное изменение объема при обжиге. В связи с этим их можно применять в качестве отощающего материала вместо шамота.

Определяющим признаком гидрагиллитовых глин является наличие на термограмме большого эндотермического эффекта при 350 °С, обусловленного дегидратацией содержащегося в них гидраргиллита. Химический состав глин в абсолютно сухом состоянии, %: (Al_2O_3 + TiO_2) 50–52, SiO_2 25–22, Fe_2O_3 1,14, $\Delta m_{прк}$ 22. Огнеупорность глин 1820–1850 °С. Глины относятся к трудноспекающимся, их усадка при обжиге (1380 °С) составляет 22–26 %.

3.1.3. Физико-химические основы технологии шамотных, каолиновых и полукислых изделий

Большинство технологий алюмосиликатных изделий базируется на использовании в производстве глинистых минералов – глин и каолинов, выполняющих две важные функции. Во-первых, они придают массам пластичность и связность, что необходимо для осуществления процессов формования, и, во-вторых, глины и каолины спекаются, обеспечивая упрочнение и уплотнение изделий.

Согласно диаграмме состояния системы Al_2O_3–SiO_2 (рис. 3.8) единственной твердой фазой, устойчивой при достаточно высоких температурах (>1585 °С), у шамотных и полукислых огнеупоров является муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Муллит содержит 72 % Al_2O_3 и 28 % SiO_2, кристаллизуется в ромбической сингонии, габитус кристаллов – иглы, призмы, волокна; плотность 3,03, твердость по шкале Мооса 6, температура плавления 1910 °С (по Торопову и Галахову), в кислотах не растворяется. При содержании Al_2O_3 от 72 до 78 % (что соответствует $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$) муллит образует твердые растворы с корундом. Кроме муллита, в материале выше 1585 °С в равновесном состоянии всегда присутствует то или иное количество жидкой фазы. Нижняя температура появления расплава в системе Al_2O_3–SiO_2 равна 1585 °С. Эвтектика содержит 5,5 % Al_2O_3 и 94,5 % SiO_2. Присутствующие в глинах примеси снижают температуру появления расплава до 1345 °С, химический состав природных примесей при общем их количестве 2–5 % не имеет существенного значения.

Соотношение твердой и жидкой фаз в системе Al_2O_3–SiO_2 может быть определено по правилу рычага. Так, для полукислого материала с содержанием 20 % Al_2O_3 и 80 % SiO_2 при 1650 °С количество расплава

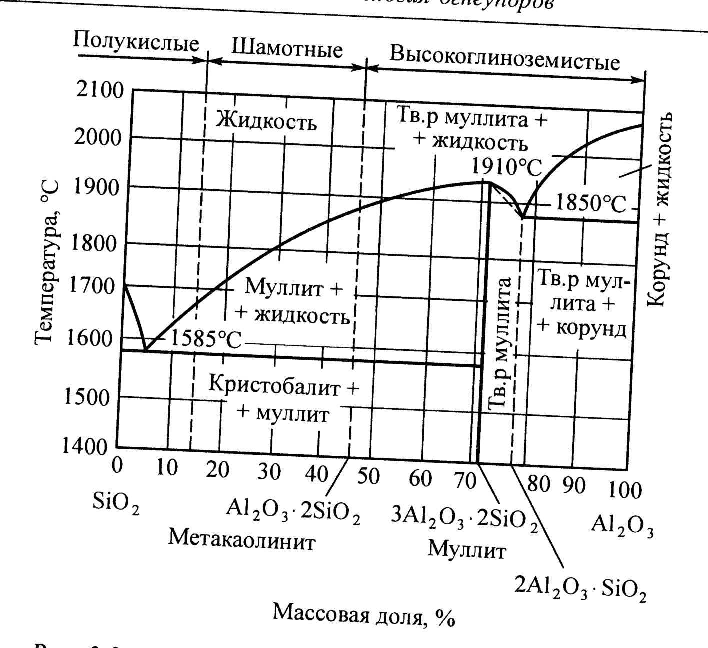


Рис. 3.8. Диаграмма состояния системы Al_2O_3–SiO_2

достигает 80 %, для каолинитового материала (46 % Al_2O_3 и 54 % SiO_2) – только 40 %. В полукислых изделиях количество жидкой фазы с повышением температуры нарастает медленнее, чем в шамотных, так как линия ликвидуса на участке полукислых изделий имеет крутой подъем, на участке шамотных изделий – более пологий.

Из двойной диаграммы Al_2O_3–SiO_2 следует, что для полукислых, шамотных и каолиновых огнеупоров с повышением содержания глинозема количество жидкой фазы при одной и той же температуре монотонно уменьшается; можно полагать, что качество алюмосиликатных, полукислых и шамотных изделий с увеличением содержания в них глинозема повышается. Кремнезем в полукислых огнеупорах при нагревании претерпевает полиморфные превращения, связанные с перестройкой кристаллической решетки. На эти превращения существенно влияют примеси в сырье и крупность частиц кремнезема. Глинозем задерживает этот процесс перестройки, и поэтому в шамотных изделиях содержится в относительно больших количествах исходный кремнезем.

Кварц в глинах и каолинах присутствует в виде мелкозернистой (< 0,2 мм) или относительно крупнозернистой (0,5–0,2 мм) составляющей, что отражается на характере спекания изделий, их фазовом составе и свойствах. Мелкозернистый кварц при нагревании до 1260 °С вызывает разбухание изделий и повышение их пористости вследствие расширения кварца при переходе из β- в α-модификацию и началом процесса кристобализации кварца. При дальнейшем повышении температуры обжига (1300–1350 °С) спекание и уплотнение изделий усиливаются за счет образования эвтектической жидкости, что приводит к образованию плотной структуры. В присутствии мелкозернистого кварца огнеупорность изделий снижается тем больше, чем выше содержание плавней в применяемом сырье и чем меньше размер зерен кварца, т. е. больше поверхность взаимодействия кварца и глины. Крупнозернистый кварц взаимодействует с глинистой составляющей лишь на ограниченной поверхности крупных зерен и не успевает за время обжига перейти в жидкую фазу. Кварц, не перешедший в жидкую фазу, растрескивается и превращается в кристобалит, разрыхляет изделия, обусловливая некоторый их рост. В некоторых случаях этот рост компенсирует усадку глины, поэтому полукислые огнеупорные изделия отличаются постоянством объема в службе больше, чем шамотные.

Технология шамотных, каолиновых и полукислых огнеупоров определяется в основном свойствами сырья и изменениями, происходящими при его сушке и обжиге, а также влиянием на качество изделий соотношения глины и шамота и их зерновых характеристик. Общая усадка (при сушке и обжиге) у большинства пластичных огнеупорных глин составляет 15–20 %, а при такой большой усадке получить изделия с заданными размерами из одних пластичных глин невозможно. При современных способах обжига сырца брак изделий, вызываемый усадкой, находится в допустимых пределах, если общая усадка не превышает 6–9 %, поэтому при изготовлении шамотных изделий шихту составляют из пластичной глины и шамота или другого безусадочного отощителя. Количеством шамота и размером его частиц регулируют не только усадку, но и такие важнейшие показатели изделий, как прочность, пористость, термостойкость и текстуру. При изготовлении изделий из полукислых глин, имеющих небольшую усадку, количество отощителя может быть уменьшено или его совсем исключают. Если полукислые глины отощать не шамотом, а кварцевым песком, кварцевыми отходами, получаемыми при отмучивании каолина, кварцитами и т. д., то усадку полукислых изделий при обжиге можно полностью устранить и даже получить рост.

Формовочная способность массы уменьшается с увеличением содержания в ней шамота. Улучшение формовочной способности ша-

мотных масс при пластическом способе производства может быть достигнуто вылеживанием, дезаэрацией в вакуумных ленточных прессах и введением добавок соответствующих электролитов. Имеет значение распределение глинозема в готовых изделиях между крупными зернами и мелкими (связкой). Если зерновой и вещественный составы шихты подобрать так, что мелкие зерна (связка) будут содержать больше глинозема, то количество образующегося расплава уменьшится. Следовательно, имеет значение не столько общее содержание глинозема, сколько содержание глинозема в связке (тонкой части шихты).

Свойства шамотных изделий в значительной степени зависят от выбора глины, предназначенной на связку, и глины, предназначенной на шамот. В качестве связки предпочтительнее выбирать глины, обладающие следующими свойствами: высокой связующей способностью, меньшими коэффициентом чувствительности к сушке и упругим расширением при прессовании, более высоким содержанием глинозема, но с меньшим выходом муллита и меньшей способностью отделять жидкую фазу.

3.1.4. Технология шамотных огнеупоров

Схема производства шамотных и полукислых огнеупоров в общем виде показана на рис. 3.9.

Большое сходство между шамотными, полукислыми и каолиновыми массами позволяет рассматривать производство изделий из них совместно.

Производство шамота. Шамот готовят путем обжига глины. Критерием качества шамота служит его водопоглощение: у каче-

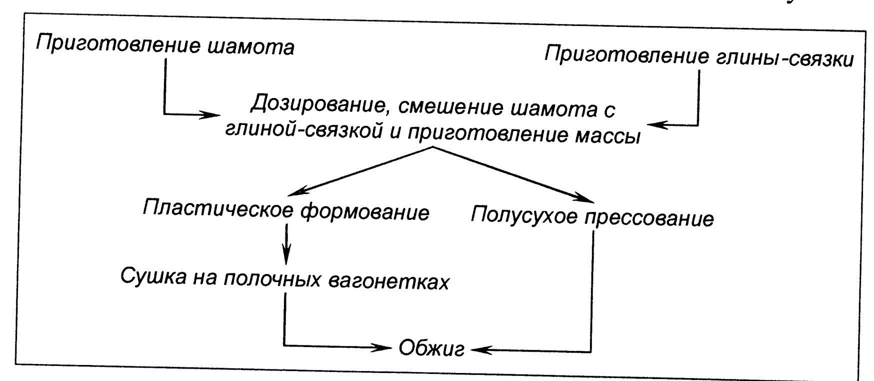


Рис. 3.9. Схема производства шамотных и полукислых огнеупоров

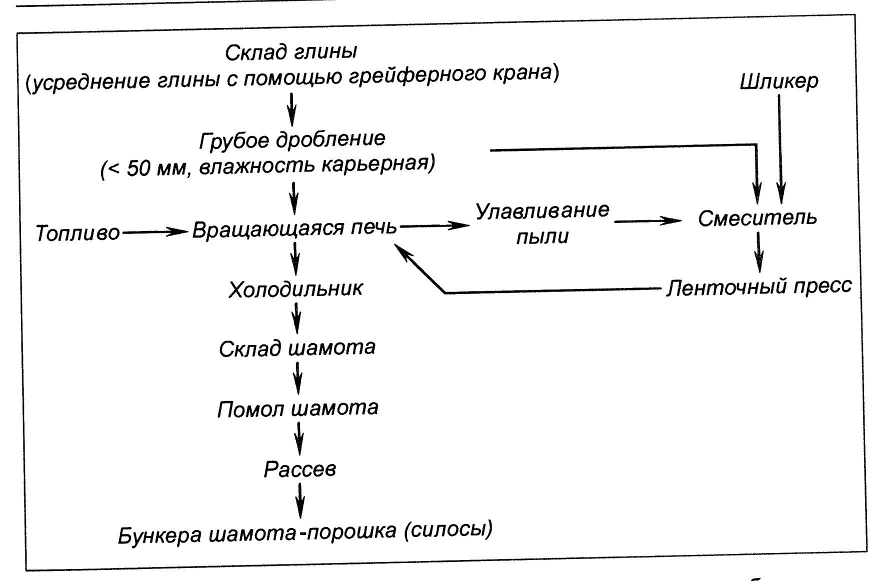


Рис. 3.10. Схема обжига глины на шамот сухим способом

ственного шамота оно должно быть менее 5 %, у особокачественного менее 2 % (в зернах размерами 2–3 мм). Водопоглощение шамота зависит от свойств глины, температуры обжига и способа подготовки глины.

Наиболее распространен обжиг глины на шамот во вращающихся печах. На рис. 3.10 показана схема обжига глины на шамот сухим способом.

Глины и каолины, рассыпающиеся при обжиге, нельзя подавать непосредственно во вращающиеся печи, их следует предварительно брикетировать или гранулировать. С этой целью глины сушат, измельчают в дезинтеграторе, увлажняют в двухвальном смесителе и брикетируют на пресс-вальцах или гладких вальцах.

Некоторые затруднения при обжиге глины на шамот во вращающихся печах связаны с улавливанием и использованием пыли. От одной вращающейся печи длиной 60 м системой пылеочистки улавливается 60–70 т/сут (10–12 % обожженного шамота). Улавливаемая пыль представляет собой смесь мелких частиц глины разной степени обжига, и в таком виде ее использование ограничено, поэтому пыль направляют обратно в печь на обжиг. Но предварительно пыль в смеси со свежей пластичной глиной обрабатывают в двухвальных смесителях, а затем подают в ленточный пресс, в пресс-вальцы или бегуны

с дырчатой чашей. Уловленную и брикетированную пыль обжигают с сырой глиной.

По мере продвижения во вращающейся печи в глине протекают последовательно процессы удаления влаги (сушка), дегидратации и спекания. Вместе с этим происходят измельчение глины и унос пыли. В соответствии с физико-химическими процессами, протекающими при обжиге глин, по длине печи различают зоны подготовки и спекания. Протяженность зон и соответствующее время пребывания материала в печи влияют на полноту протекания физико-химических процессов и образование пыли. Увеличение длины зоны спекания при соответствующем уменьшении длины зоны подготовки благоприятно влияет как на спекание глины, так и на уменьшение пылеуноса, хотя прямой зависимости нет.

Общая длительность пребывания материала в печи зависит от размеров печи, частоты ее вращения, коэффициента заполнения по объему, угла наклона и свойств материала (угла трения). Подсчет скорости v движения материала во вращающейся печи производят по формуле

$$v = 4{,}2Dn\,(0{,}786 - \varepsilon)\,(\mathrm{tg}\,\alpha / \sin\varphi), \qquad (3.6)$$

где D – диаметр печи в свету; n – частота вращения печи; ε – коэффициент заполнения по объему; α – угол наклона печи; φ – угол взаимного трения материалов.

При обычных условиях, т. е. при частоте вращения печи от 0,8 до 1,5 $мин^{-1}$, угле наклона около 5°, диаметре в свету около 2,0 м и длине печи 60 м, длительность пребывания материала в печи составляет 3,0–3,5 ч. За такое сравнительно небольшое время глины многих месторождений полностью и равномерно спекаются. Равномерности спекания способствует непрерывное пересыпание глиняной кусковой массы при движении. Шамот, полученный во вращающейся печи, не подвергают грубому дроблению, что является преимуществом этого способа обжига глины. Унос части глины в виде пыли совместно с дымовыми газами снижает экономичность обжига во вращающейся печи. Унос пыли зависит от свойств глины, режима обжига, размеров печи и скорости движения в ней дымовых газов.

Повышение скорости движения газов (>1,0 м/с по объему продуктов сгорания) вызывает резкое увеличение уноса пыли. Около половины ее уносится из зоны подсушки (до гидратации глины). Посредством пылеулавливающей аппаратуры (пылевых камер, электрофильтров) возможны осаждение до 90 % всей пыли и соответственно снижение безвозвратных потерь глины до 1,0–0,5 %. Показатели работы вращающихся печей (длина печи 60 м) для обжига глины на шамот приведены в табл. 3.5. Удельный расход массы условного топлива 0,14 т/т.

Таблица 3.5. **Показатели работы вращающихся печей для обжига глины на шамот**

Завод	Диаметр печи, м	Производительность, т/ч	Унос пыли, %	Водопоглощение, %	Содержание, %, зерен размером, мм			
					>10	10–3	3–1	<1,0
А	3,0	12–15	14	4,0–6,0	9	14	12	65
Б	3,0	12–13	10	1,7–5,0	50	18	12	20
В	3–3,6	14,5–19,0	25	1,6–6,0	10	40	25	25

Снизить расход топлива и уменьшить унос пыли можно применением двухзонной испарительной решетки, подачей на решетку брикетированной глины, использованием шахтных теплообменников, изменением профиля вращающихся печей и т. д.

Внедрение вращающихся печей для обжига глины на шамот на некоторых заводах встретило затруднения; так, изделия, изготовленные из шамота, обожженного во вращающихся печах, в обжиге дают не усадку, а рост. Это наблюдается при использовании некоторых видов глин. Причина роста – незавершенность процесса муллитизации в процессе обжига во вращающейся печи. При быстром затвердевании жидкой фазы муллит не успевает кристаллизоваться. Удлинение времени обжига и повышение температуры, а также введение 0,5–1,0 % добавок минерализаторов типов MgO и Na_2O ускоряют процесс муллитизации. Внедрение этих мероприятий, а также более тонкий помол шамота устраняют рост изделий в обжиге.

Зерновой состав шамота. В пластичных массах, содержащих 35–40 % глины и соответственно 65–60 % шамота, зерновой состав последнего существенно влияет на механическую прочность, термостойкость, шлакоустойчивость, газопроницаемость и несколько меньше – на пористость изделий. Кажущаяся плотность изделий из таких масс в большей степени зависит от верхнего предела крупности шамота, а не от соотношения его отдельных фракций. Размер шамотных зерен в этом случае влияет также на размер пор. С увеличением крупности зерен шамота в изделиях растет число трещинок разрыва по границе между шамотом и глиной, так как глина при обжиге дает усадку, а зерна шамота почти не изменяют своего объема. В крупнозернистых массах такие трещинки нередко окаймляют зерна шамота и разбивают изделие на отдельные участки. В массах, содержащих 75 % шамота, его зерновой состав оказывает решающее влияние на пористость изделий, поскольку последняя зависит от структурной укладки частиц.

При производстве многошамотных изделий обычно используют шамот двух или трех фракций; при производстве нормальных (рядовых) шамотных изделий шамот не фракционируют. В двухфракционном шамоте размер крупной фракции должен быть, по крайней мере, больше мелкой в 10–20 раз. Размер крупных частиц подбирают в пределах 2–3 мм, так как фракции крупнее 3 мм не обеспечивают получения четких ребер и углов изделий. Размер мелкой фракции шамота влияет не только на плотность укладки, но и на физико-химические процессы при обжиге изделий, прежде всего на спекание. Зависимость между пористостью изделий при обжиге и тониной помола компонентов, заполняющих промежутки между частицами крупной фракции шамота, аналогична зависимости между отношением поверхности частиц к их объему (рис. 3.11). Согласно рисунку, пористость изделий из часов-ярского шамота незначительно зависит от изменения размеров частиц шамота в пределах 0,54–0,2 мм и резко увеличивается при измельчении частиц размером менее 0,15 мм.

Количество крупной и мелкой фракций шамота находят опытным путем для каждой разновидности глин и условий производства. Оптимальное содержание крупной фракции шамота в массе близко к теоретическому содержанию шаров, соответствующему укладке с шестью точками касания. Непрерывный зерновой состав масс, содержащих менее 70 % шамота, приведен ниже:

Фракция, мм	2–3	2–0,5	<0,5
Содержание фракции, %	10–25	10–30	30–50

Такой состав получают помолом в какой-либо одной машине, обычно в шаровых мельницах. Выбор типа мельницы зависит от требуемого верхнего предела крупности частиц шамота. При помоле шамота на бегунах и особенно в шаровых мельницах в порошках наблюдается заметное увеличение содержания железа из-за истирания шаров и футеровки; количество его достигает 0,3–0,6 % массы измельчаемого

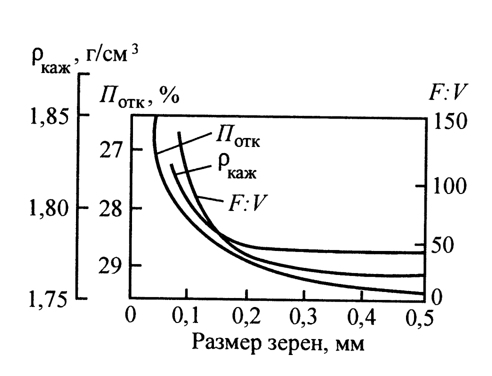


Рис. 3.11. Зависимости кажущейся плотности $\Delta\rho_{каж}$, открытой пористости изделий $П_{отк}$ и отношения поверхности частиц F к их объему V от размера зерен шамота

материала. Удаляют железо магнитными сепараторами, улавливающими его в количестве не более 50 %.

Для рассева шамота обычно применяют вибрационные сита. Расфракционированный порошок шамота в случае применения прерывного зернового состава хранят раздельно в бункерах. Рассев шамота на ситах с размером ячейки менее 1 мм вызывает интенсивное пылеобразование и малоэффективно (т. е. необходимая фракция выделяется неполностью). Увлажнение материала с целью снижения пылеобразования еще более снижает эффективность рассева и поэтому неприемлемо. Установлено, что сухие минеральные частицы размером крупнее 50 мкм при транспортировке и фракционировании практически не пылят, что используется при комбинированной схеме классификации. Весь продукт измельчения сначала поступает на пневматическую сепарацию, в которой отделяется фракция мельче 0,5 мм (эта фракция может быть направлена на совместный помол), а остальной материал рассеивают на механических ситах (без пылевыделения) или разделяют по фракциям в воздушных сепараторах.

Производство глины для связки

Глину, как связку в шамотной массе, вводят в тонкоизмельченном виде. Для приготовления глины применяют схему с сушильным барабаном, включающую грубый помол глины, ее сушку, тонкий помол и транспортирование в бункеры. Грубое измельчение глины осуществляют на зубчатых вальцах и глинорезках. Для равномерной сушки обязательно получение кусков глины примерно одинакового размера (рис. 3.12).

Максимальный размер кусков глины, загружаемой в сушильные барабаны, примерно 50 мм. Влажность глин при поступлении в сушильный барабан в зависимости от времени года составляет 15–25 %, а конечная после сушки 8–13 %. При длине барабана от 8 до 14 м длительность сушки составляет 20–30 мин при заполнении глиной 10–15 % площади его сечения. Молотая глина при влажности до 7 % имеет большую текучесть и пылит. Обычно глину сушат до влажности 12 %. При рассеве такой глины применяют сита с электрообогревом.

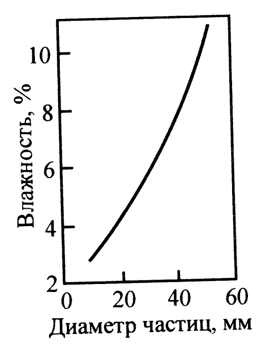


Рис. 3.12. Зависимость влажности глины от размера ее кусков при сушке в барабане

Температура глины на выходе из барабана выше, чем окружающей среды, поэтому парциальное давление водяных паров вокруг ее кусков также несколько избыточное по сравнению с парциальным давлением в окружающей среде. Это обусловливает перемещение части влаги из глины в окружающую среду и конденсацию влаги на более холодных предметах. Для устранения нежелательных последствий конденсации влаги глину после сушильного барабана быстро размалывают. При помоле в дезинтеграторе различных огнеупорных глин влажностью 10–12 % получают более 70 % частиц размером менее 0,54 мм. После дезинтегратора глину просеивают через вибрационное сито, крупные частицы (отказ) направляют обратно в помол в дезинтегратор.

Другим, более эффективным методом подготовки связывающей глины является одновременно сушка и помол во взвешенном состоянии в комбинированном агрегате (рис. 3.13). Новым методом подготовки глины-связки является сушка глиняного шликера (40 % воды) в вертикальных газовых распылительных сушилках конструкции НИИстройкерамика.

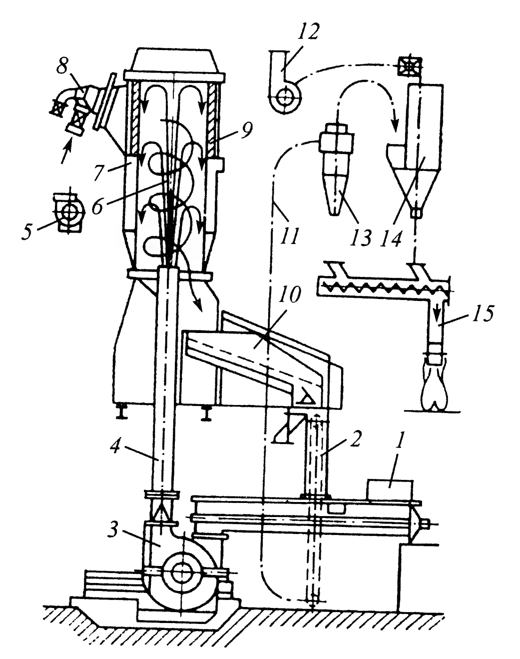


Рис. 3.13. Установка для сушки глины во взвешенном состоянии:

1 – загрузка материала (двухвальный смеситель); *2* – возврат крупного материала; *3* – центробежная мельница; *4* – подъемная труба; *5* – сушильная шахта; *6* – воздухонагреватель; *7* – шамотная футеровка; *8* – горелка; *9* – воздуходувка для горелки; *10* – наклонное вибросито; *11* – труба пневмотранспорта; *12* – пылеуловитель; *13* – воздушный фильтр; *14* – вытяжной вентилятор; *15* – готовый материал

Прессование изделий из полусухих масс

В полусухих массах соотношение шамота и глины может достигать широких пределов. При увеличении содержания шамота в массах улучшается передача давления и в меньшей степени проявляются упругие свойства после снятия нагрузки, что имеет особенно важное значение при прессовании при высоких давлениях. При производстве огнеупоров из полусухих масс лучшие результаты достигаются при изготовлении изделий из многошамотных шихт, когда содержание глины и шамота находится соответственно в пределах 30–10 и 70–90 %. Оптимальное количество глины составляет 8–12 %.

Приготовление массы заключается в тщательном смешении всех компонентов шихты с целью равномерного распределения отдельных фракций, отощающих и связывающих материалов, в равномерном их увлажнении и некотором уплотнении смеси в целом для придания ей известной связности, препятствующей расфракционированию при транспортировке. При полусухом прессовании масса увлажняется до 5–8 %. Установлено, что влажность массы существенно влияет при одних и тех же условиях прессования на свойства сырца и обожженных изделий. Повышение влажности до известного предела при данном давлении способствует получению более плотных, прочных и менее газопроницаемых изделий.

Применяют следующие способы приготовления масс: 1) шамот предварительно увлажняют водой или шликером и затем смешивают с сухой глиной при одновременном доувлажнении массы; 2) мелкую фракцию шамота смешивают с глиной при совместном помоле в шаровой (трубной) мельнице, затем смесь мелких фракций глины и шамота смешивают с крупной фракцией шамота, предварительно увлажненного водой или шликером. В обоих случаях стремятся со шликером ввести максимальное количество глины-связки. С этой целью шликер подогревают до 40–60 °С. В шликер вводят 0,5 % ЛСТ, 0,1–0,2 % ПАВ (жирные кислоты C_7–C_9), соду и т. п. При влажности массы около 5 % удается ввести со шликером до 4 % глины.

Смешение шамота с глиной при их совместном помоле обычно служит лучшим способом приготовления массы. Однако совместный помол в трубных мельницах вызывает некоторые осложнения в технологическом процессе, так как резко снижается производительность трубной мельницы. Влажность глины не должна превышать 5 %, иначе в массе образуются пластинки и «коржи», а получение глины такой влажности затруднительно. Преимущество смешения при совместном помоле глины и шамота заключается в том, что при этом достигается

хороший контакт с частицами шамота, поэтому исключается расфракционирование (сегрегация) массы. Глина совместного помола с шамотом дает меньшую усадку в обжиге. В широко применяемых смесительных бегунах производятся одновременно смешение компонентов и уплотнение массы; при этом создается хороший контакт между частицами глины и шамота. Недостаток смесительных бегунов заключается в том, что в них происходит измельчение шамота и в некоторых случаях образуются коржи; поэтому после смешения в бегунах массу приходится пропускать через протирочное сито. Производительность смесительных бегунов с массой катка 3100 кг при 6–8 замесах в час составляет 8 т/ч.

Для прессования полусухих шамотных масс характерны те же закономерности, что и для прессования других порошкообразных материалов. Из рис. 3.14 видно, что увеличение длительности прессования шамотных масс сверх некоторой величины лишь незначительно повышает кажущуюся плотность сырца и, следовательно, малоэффективно. Исходя из этого, период собственно прессования принимают равным примерно 3–4 с, скорость прессования 20–40 мм/с. Массы для полусухого прессования, содержащие 50 % глины-связки, прессуют под давлением 25 МПа, многошамотные массы – при значительно большем давлении (80–100 МПа). С увеличением давления прессования улучшаются все свойства многошамотных изделий, в частности снижается пористость и увеличивается шлакоустойчивость. При $h/R_г > 3$, где h – высота сырца; $R_г$ – гидравлический радиус, применяют двустороннее сжатие.

Прессование фасонных изделий происходит с перераспределением массы между различными их частями; оно зависит от конфигурации изделия, а способность к перераспределению – от условий прессования и свойств массы. В первый период прессования под влиянием перемещения пуансонов крупные частицы раздвигают более мелкие, приходят в соприкосновение друг с другом и образуют каркас. При дальнейшем сжатии возникает пластическая, упругая и хрупкая деформация. Контактные поверхности частично разрушаются; вода выжимается в промежутки между частицами; воздух сжимается в свободных от воды порах и частично растворяется в воде.

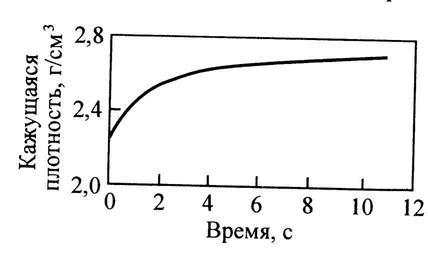


Рис. 3.14. Зависимость кажущейся плотности сырца от длительности прессования

Вакуум-прессование масс при полусухом способе более эффективно при соотношении глины к шамоту 50:50. Вакуумирование грубозернистых высокоотощенных масс малоэффективно и поэтому не применяется. Механическая прочность сырца до сушки составляет 1,0–3,5 МПа, что позволяет укладывать сырец непосредственно на печные вагонетки и направлять его в сушку и обжиг в туннельные печи без перекладки.

Полусухое прессование осуществляют на прессах типов СМ-1085, СМ-1085А, СМ-1085Б и др., в которых давление прессования регулируется глубиной заполнения формы массой. Чтобы масса не прилипала к стенкам пресс-формы, производят электрический нагрев верхних и нижних пуансонов. Шамотные сложнофасонные изделия изготовляют полусухим прессованием на специальных прессах, из которых наиболее распространены фрикционные. При полусухом прессовании наиболее часто возникает брак в виде трещин и нарушений размеров и формы сырца. Причина этого – несоблюдение технологии как в подготовке массы, так и в процессе ее прессования, а также неисправность пресса и износ пресс-форм.

Следует иметь в виду, что не все нарушения технологии до прессования и во время его проявляются сразу. Одни нарушения технологического процесса выявляются после сушки, другие – после обжига, а некоторые – в процессе службы огнеупоров. Чтобы избежать трещин перепрессовки, необходимо особенно тщательно следить за глубиной засыпки массы в пресс-форму, зерновым составом массы и ее влажностью. Трещины могут возникать также при неравномерном износе пластин пресс-форм. При полусухом прессовании получается осыпь. Осыпь от прессов падает вниз, собирается транспортерной лентой или виброконвейером под прессом и направляется в смесительные бегуны.

Формование изделий из пластичных масс

Способ пластического формования шамотных изделий применяют издавна. По этому способу массу приготовляют на двух последовательно расположенных двухвальных смесителях, в первом из которых смешивают глину и шамот, а во втором – увлажняют смесь. Начальное уплотнение и придание массе грубой формы изделия осуществляются в ленточных прессах, на которых получают заготовку. Окончательную форму и размеры изделиям придают допрессовкой заготовок на допрессовочных прессах.

Соотношение между глиной и шамотом в массах для пластического прессования определяется формовочными свойствами глины и харак-

тером изделий. В зависимости от природы глин и вида изделий содержание шамота в массе составляет 45–65 %, общая усадка изготовленного сырца при этом достигает 6–8 %. Измельчение глины-связки должно обусловливать распускание ее в воде при смешении в течение 1,5–3,0 мин. Увлажнение массы водой, подогретой до 80 °С, или паром улучшает условия распускания глины и обеспечивает более равномерное ее распределение в шамотной массе, тем самым улучшая ее формовочные свойства и облегчая сушку сырца.

Большое положительное влияние на качество массы оказывает ее дезаэрация (вакуумирование). При удалении воздуха из массы ее пластичность и связность сильно увеличиваются. Для получения эффекта вакуумирования необходимо создавать остаточное давление менее 2,66 кПа. Кроме вакуумирования, с целью повышения однородности и формовочных свойств масс применяют их вылеживание и вторичную переработку в ленточном прессе. При допрессовке изделий из пластичных масс возникают следующие виды брака: 1) заусенцы, образующиеся при большом износе форм (поэтому зазор между пуансоном и пластинами пресс-формы не должен превышать 1,0 мм); 2) налипания вследствие прилипания обрезков массы; 3) недопрессовка при недостаточной толщине заготовки или низкой влажности сырца; 4) поверхностные трещины, образующиеся при чрезмерно обильной и густой смазке в изделиях, в зоне отверстий для выхода избыточной массы из пресс-форм и др. Изделия пластического прессования сушат в специальных сушилах на полочных вагонетках.

Способ пластического прессования применяют в настоящее время при изготовлении сифонных изделий, а также изделий особосложной формы, производство которых из полусухих масс экономически нецелесообразно.

Обжиг шамотных изделий

При обжиге шамотных изделий происходят спекание, а также изменение фазового состава, обратимое термическое расширение и необратимое изменение объема изделия. Основные физико-химические процессы при обжиге изделий происходят в связующей глине, однако и в шамоте некоторые процессы также продолжаются. В интервале 150–200 °С из сырца выделяется остаточная влага (вода затворения, гигроскопическая). В этот период обжига при недостаточной тяге и большом выделении паров воды может возникнуть их конденсация на изделиях, приводящая к образованию посечек и трещин. Чем выше остаточная влажность сырца и больше трещин в изделиях, тем медленнее следует подогревать сырец. Скорость обжига в этот период зависит от конструкции печи, массы и влажности не только сырца, но и глины-связки и шамота. Наблюдаются случаи, когда при использовании шамота с низким водопоглощением глина-связка оказывается переувлажненной и при сушке в туннельных печах на изделиях образуются трещины. При дальнейшем нагревании шамотных изделий при 400–600 °С в глине-связке происходит разложение каолинита с выделением химически связанной воды; при этом возникает лишь незначительная линейная усадка (до 0,5 %). В интервале 600–900 °С происходят равномерное и небольшое объемное изменение, в общем соответствующее линейной усадке 2,0–2,5 %, и дальнейшее повышение прочности изделий. При этих же температурах окисляются углеродные примеси и сульфиды, разлагаются карбонаты кальция и магния. При повышении температуры обжига до 1000–1100 °С начинается спекание изделий. В этом температурном интервале возможно образование трещин. Объемные изменения при обжиге рассчитываются по уравнению

$$\beta = [\rho_0 (1 - \varepsilon_0)]/[\rho_1 (1 - \varepsilon_1)], \tag{3.7}$$

где β – объемная усадка; ρ_0 и ρ_1 – плотность до и после обжига; ε_0 и ε_1 – истинная пористость до и после обжига.

Допустимая скорость повышения температуры при обжиге в интервале 1000–1300 °С зависит в основном от соотношения количества глины и шамота в массе и температуры обжига последнего. Чем больше шамота в массе и чем при более высокой температуре он обожжен, тем выше может быть скорость подъема температуры в печи для изделий одинакового типоразмера. Обжиг шамотных изделий завершают обычно при температуре, на 100–150 °С превышающей температуру полного спекания связующей глины. При коротком температурном интервале спекания связующей глины температуру обжига принимают на 50–100 °С выше температуры спекания связки. Конечная температура обжига изделий, изготовленных из каолинитовых глин, богатых глиноземом, составляет 1350–1400 °С. Дальнейшее повышение ее до 1430–1450 °С способствует более полному спеканию и снижению дополнительной усадки. Однако наступающее при этом размягчение материала вызывает деформацию изделий, особенно в нижних нагруженных рядах садки, а чрезмерное уплотнение изделий при потере зернистой структуры материала – снижение термостойкости. Каолиновые изделия обжигают при 1450–1500 °С. При использовании низкоспекающихся огнеупорных глин может возникать пережог изделий, выражающийся в уменьшении их кажущейся плотности, сильном

увеличении закрытой пористости и появлении вспучивания на поверхности изделий. В интервале 1300–1400 °С для выравнивания температуры в печи скорость подъема температуры доводят до 10–16 °С/ч в зависимости от типа садки. Выдержка при конечной температуре обжига шамотных изделий составляет 5–6 ч. Процесс охлаждения шамотных изделий сопровождается уменьшением объема материала, поэтому до 800–1000 °С охлаждение проводят со скоростью 25–45 °С/ч. Ниже этих температур скорость охлаждения несколько замедляют из-за присутствия в печах большого количества тепла, аккумулированного кладкой.

При обжиге шамотных изделий в них возникают напряжения двух видов: первые связаны с линейным расширением и разностью температур по толщине изделий, вторые – с превращениями, протекающими в связующей глине и отощителе. На величину первых напряжений влияют в основном размеры и форма изделий, от которых зависит температурный градиент. На величину вторых напряжений влияют объемные изменения сырца в процессе обжига, которые зависят от природы глины и шамота, их количества в шихте и от температуры обжига изделий. Оба вида напряжений зависят также от скорости подъема температуры в печи.

В настоящее время изделия обжигают главным образом в туннельных печах. В периодических и кольцевых печах допустимо обжигать разнообразные фасонные и крупногабаритные изделия, требующие дифференцированного режима обжига. Садка таких изделий получается довольно сложной. Иногда необходима защита фасонных изделий от непосредственного воздействия пламени. Устойчивость садки из фасонных изделий значительно ниже, чем из нормальных изделий, поэтому первые погружают на подсад (нижняя треть садки) из нормальных изделий, которых требуется 30–40 %, а иногда и больше. Современные туннельные печи позволяют полностью автоматизировать процесс обжига. Масса изделий на одной вагонетке размерами в плане 3,0×3,1 м и высотой садки 2,1 м составляет 13 т. Режим обжига ковшевых изделий в туннельных печах приведен в табл. 3.6.

Для выравнивания температур во внутренних и в периферийных участках садки необходимо, чтобы отношение площадей поперечного сечения периферийных каналов (у стен и свода) к внутренним составляло 1,3–1,5.

Брак при обжиге шамотных изделий составляет по нормальным изделиям 0,5–2 %, по фасонным до 5 %. Для устранения свариваемости изделий между собой применяют подсыпку из чистого кварцевого песка, просеянного через сетку с размерами ячейки 1–2 мм; песок не

***Таблица 3.6.* Режим обжига ковшевых изделий в туннельных печах**

Интервал температуры, °С	Скорость подъема и снижения температуры, °С/ч	Продолжительность обжига, ч
Обжиг		
100–400	37,5	8
400–1300	72	12,5
1300–1450	50	3
1450	–	2
Итого		25,5
Охлаждение		
1450–700	125	6
700–400	60	5
400–75	34	9,5
Итого	–	20,5
Всего	–	46

должен спекаться при температуре обжига. В туннельных печах подсыпку не применяют.

Изменение пористости при обжиге не так велико в сравнении с изменением пористости при прессовании, поэтому можно сделать вывод, что структура изделий закладывается в сырце. Однако структура сырца при обжиге меняется качественно: размер пор увеличивается, а удельная поверхность уменьшается (табл. 3.7).

***Таблица 3.7.* Изменение размера пор при прессовании* и обжиге шамотных изделий**

Огнеупор	Открытая пористость, %	Средний размер пор, мм	Удельная поверхность, $см^2/см^3$
Сырец после сушки	21,4/19,8	3,87/0,76	1530/2000
Изделие после обжига при 1380 °С	19,8/18,0	8,72/3,62	600/1012

* В числителе – под давлением 30 МПа, в знаменателе – 200 МПа.

При обжиге шамотных изделий образуются характерные поры размерами 0,1–1,0 мкм в результате отрыва глины от шамота вследствие ее усадки. Такие поры не образуются при применении низкожженного шамота, так как в этом случае шамот и глина имеют примерно одинаковую усадку. Изделия на низкожженном шамоте, естественно, более плотные. Каолиновые изделия характеризуются более крупными порами.

Шамотные, полукислые и каолиновые изделия, кроме полусухого и пластического прессования, получают также методом шликерного литья, гидростатического прессования и др.

3.1.5. Основные свойства шамотных, полукислых и каолиновых изделий

Текстура и прочность изделий

Текстура изделий

Текстура изделий зависит в основном от способа производства. В табл. 3.8 приведена пористость шамотных изделий, полученных полусухим и пластическим прессованием.

Таблица 3.8. **Пористость шамотных изделий, спрессованных различными способами**

Вид пористости	Пористость изделий, %, полученных прессованием	
	полусухим	пластическим
Общая	18–20	23–28
Закрытая	1–2	2–4
Капиллярная	20	15
Канальная	8–14	4–7

Размер канальных пор 5–25 мкм. Распределение пор по размерам приведено ниже:

r, мкм	5	1–5	0,1–1	0,1
Количество (объем пор), %	35–64	0,5–45	2–50	0–8

Удельная поверхность частиц (по БЭТ) 2600 см²/см³. Структура пор бидисперсна: на кривой распределения пор имеется два максимума при 10 мкм и 10,0 нм.

После повторных недлительных обжигов общая пористость изделий меняется мало, а закрытая возрастает за счет открытой. При резких теплосменах открытая пористость возрастает за счет закрытой, а общая пористость изменяется мало. При длительном нагревании в шамотных изделиях увеличивается количество стекловидной фазы в результате растворения зерен кварца, что сопровождается уменьшением пористости.

Предел прочности при сжатии косвенно характеризует структуру изделий. Чем плотнее, однороднее структура изделия, чем меньше в нем разрывов и плотнее контакт между зернами отощителя (шамота) и связкой (глиной), тем выше предел прочности при сжатии. У многошамотных изделий, у которых структура почти целиком состоит из зерен шамота лишь с незначительной прослойкой глины, предел прочности при сжатии зависит от плотности укладки зерен шамота, а также от давления прессования. Зависимость предела прочности при изгибе от пористости несимбатна с зависимостью предела прочности при сжатии от пористости. Предел прочности при сжатии нормируется стандартами и при комнатной температуре составляет для шамотных изделий общего назначения 12,5–20,0, полукислых общего назначения 10–15, шамотных и полукислых для воздухонагревателей 15–17, высокоглиноземистых для доменных печей 60–70 МПа.

Огнеупорность и химический состав

Огнеупорность шамотных, каолиновых и полукислых изделий составляет 1580–1770 °С. Шамотные изделия в зависимости от огнеупорности подразделяют на четыре класса (по стандарту США шамотные огнеупоры подразделяются на группы в зависимости от температуры применения, а не от огнеупорности; в каждой группе выделяют классы термостойких и шлакоустойчивых изделий). В России принята классификация шамотных огнеупоров, приведенная ниже:

Класс	0	А	Б	В
Огнеупорность, °С, не ниже	1750	1730	1670	1610

Шамотнокаолиновые изделия из обогащенного или вторичного каолина в зависимости от огнеупорности сырья делятся на два класса:

Класс	0	А
Огнеупорность, °С, не ниже	1750	1730

Содержание Al_2O_3 в шамотных изделиях составляет 28–45 %.

Полукислые изделия из первичных каолинов с природной примесью кварца – кварцекаолиновые – имеют огнеупорность 1710 °С. В этих изделиях содержится 70–80 % SiO_2 и 15–25 % Al_2O_3.

Деформация под нагрузкой при высоких температурах. Деформация шамотных изделий под нагрузкой при высоких температурах зависит от химического состава и структуры материала. Наиболее сильно температуру деформации под нагрузкой понижают примеси K_2O и Na_2O, несколько меньше – MgO и MnO и еще меньше – Fe_2O_3 и CaO.

Количество муллита в шамотных изделиях не влияет на их деформацию под нагрузкой. В шамотном огнеупоре с 39 % Al_2O_3 содержится около 50 % муллита, причем отдельные кристаллики его разобщены большим количеством стекловидного вещества и не образуют сростка. Деформация в таких массах определяется количеством и температурой размягчения стекловидной фазы.

Температура начала деформации шамотных изделий под нагрузкой 0,2 МПа составляет 1250–1440 °С; у полукислых изделий, содержащих более 75 % SiO_2, она, как правило, выше, чем у шамотных. У каолиновых изделий температуры начала деформации и разрушения составляют соответственно 1450–1550 и 1600–1650 °С. Шамотные изделия характеризуются пластичным характером деформации; интервал их деформации составляет 200–250 °С.

Постоянство объема. Шамотные изделия при длительной службе в топках и печах при температурах, превышающих их обжиг, дают ту или иную дополнительную усадку. При больших перегревах шамотная кладка деформируется и теряет свою строительную прочность. Величина дополнительной усадки зависит в основном от состава масс и температуры обжига изделий. Изделия из масс с пережженным шамотом, т. е. обожженным выше температуры максимальной усадки, дают наибольшую дополнительную усадку. Полукислые изделия в службе имеют меньшую усадку, чем шамотные, а некоторые из них дают рост.

Термостойкость. Шамотные изделия имеют вполне удовлетворительную и высокую термостойкость. Однако термостойкость этих огнеупоров изменяется в широких пределах и зависит от состава масс, способа прессования, формования, температуры обжига и структуры изделий. Так, термостойкость пластичных масс составляет 6–12, полусухих – 7–50 водяных теплосмен. С увеличением содержания шамота термостойкость изделий, как правило, повышается. Так, термостойкость изделий из полусухих масс возрастает от 10–25 водяных теплосмен при отношении шамота и глины 40:60–60:40 до 150 водяных теплосмен при отношении шамота и глины 90:10. Для повышения термостойкости в некоторых случаях снижают температуру обжига изделий до 1200 °С.

Шлакоустойчивость. На шлакоустойчивость шамотных, каолиновых и полукислых изделий влияют структура, плотность и химический состав, если его рассматривать в широком диапазоне содержания глинозема. Всегда следует иметь в виду, что в шамотных изделиях для шлака в равной мере доступны и открытые, и закрытые поры, поэтому для снижения шлакоразъедания необходимо стремиться уменьшать общую пористость, а не только открытую.

Химический состав шамотных изделий с содержанием Al_2O_3 30–40 % не оказывает существенного влияния на шлакоустойчивость. При содержании в шамотных изделиях Al_2O_3 более 40 % их устойчивость к одним и тем же шлакам повышается. Полукислые изделия имеют большую устойчивость против сильнокислых шлаков, чем шамотные. Следует отметить, что шамотные, полукислые и каолиновые огнеупоры в общем более устойчивы к кислым шлакам, чем к основным. Особое влияние на шлакоустойчивость оказывают содержания в шлаке FeO и MnO. При содержании MnO до 14 % полукислый огнеупор более устойчив, чем шамотный, а при дальнейшем увеличении MnO износ полукислого резко возрастает.

3.2. Высокоглиноземистые и корундовые огнеупоры

3.2.1. Определение

Высокоглиноземистыми называют огнеупорные изделия, содержащие более 45 % Al_2O_3. В зависимости от содержания глинозема они подразделяются на муллитокремнеземистые (силлиманитовые), содержащие 45–62 % Al_2O_3; муллитовые (62–72 % Al_2O_3); муллитокорундовые (72–90 % Al_2O_3) и корундовые (>90 % Al_2O_3). Огнеупорной основой высокоглиноземистых огнеупоров являются муллит и корунд (табл. 3.9).

Таблица 3.9. **Фазовый состав высокоглиноземистых огнеупоров**

Огнеупоры	Основные кристаллические фазы, %		Массовая доля стеклофазы, %
	муллит	корунд	
Домуллитовые (или муллитокремнеземистые)	60–85	<15	35–12*
Муллитокорундовые (или корундомуллитовые)	<90		12–6
Корундовые	3–5	<95	6–0

* Снижается с увеличением содержания глинозема.

3.2.2. Сырье для производства высокоглиноземистых изделий

Для производства высокоглиноземистых изделий применяют силикаты глинозема, гидраты глинозема, боксит, технический глинозем и электрокорунд.

Силикаты глинозема: кианит (дистен), андалузит, силлиманит и дюмортьерит – относят к минералам силлиманитовой группы. Первые три минерала имеют одинаковый состав, отвечающий формуле $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (62,9 % Al_2O_3 и 37,1 % SiO_2). После обжига при соответствующих (разных) температурах все они переходят в муллит по реакции

$$3\,[Al_2O_3 \cdot SiO_2] \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2.$$

Муллит при разложении кианита фиксируется при температуре 1150°С, которую считают температурой начала муллитизации. Переход имеет явно выраженный кинетический характер, поэтому о температуре его завершения можно говорить менее определенно. Однако при 1400°С кианит полностью разлагается, но образующийся муллит имеет низкую степень совершенства кристаллической структуры, которая увеличивается с повышением температуры обжига до 1500–1600°С.

Начало муллитизации андалузита наблюдается при 1400°С и максимальная скорость муллитизации – при 1600°С. Перерождение начинается, как и у кианита, с поверхности зерен. Муллит образует параллельные цепочки, расположенные перпендикулярно к поверхности зерна андалузита, и они сохраняются при более высоких температурах. В отличие от андалузита при превращении кианита кристаллы муллита хаотически распадаются с образованием белой массы. При превращении каждый кристалл андалузита трансформируется в композит, состоящий из кристаллов муллита с капиллярной сеткой, заполненной кварцевым стеклом. Капилляры (трубки) диаметром несколько микрон образуют прочную сетку, расположенную вдоль оси *с*, как и вновь образованный муллит. При температуре фазового перехода андалузит и муллит находятся в твердом состоянии, а стекло – в жидком, что позволяет ему перемещаться по капиллярной системе. Часть стекла вытесняется наружу зерна.

Начало муллитизации силлиманита наблюдается при 1500–1665°С. Превращения в муллит силлиманита и кианита во многом сходны, а различаются температурными областями перехода, а главное – характером выделения кремнезема. Превращение силлиманита идет в две стадии: 1 – твердофазная химическая реакция разложения, сопровождающаяся выделением SiO_2 из структуры без нарушения кристаллографии решетки, и образование «дефектной» структуры; 2 – полиморфный переход «дефектного» силлиманита в муллит. Первая стадия протекает при высоких температурах диффузионным способом и определяет кинетику превращения, вторая – при комнатных температурах бездиффузионным путем за счет механического воздействия, разрушающего каркас материала, и является полиморфным переходом I рода мартенситного типа. Активизация его происходит за счет механического наклепа или запасенной упругой энергии, связанной с разницей объемов образовавшихся фаз. В кианите обе стадии происходят одновременно, а скорость муллитизации определяется скоростью разложения соединения. Превращение в кианите является типичным гетерофазным фазообразованием на дефектах кристаллической структуры – границах зерен, по которым протекают диффузионные процессы, контролирующие первую стадию процесса.

Теоретический выход муллита из них составляет 86 %, остальные 14 % – кремниевая кислота, переходящая в процессе обжига в кристобалит. Все минералы силлиманитовой группы при обжиге до некоторой температуры увеличиваются в объеме (табл. 3.10), особенно кианит. Температура, при которой наблюдается максимальный рост и величина его, а также последующая усадка, зависит от природы минералов и частично от степени измельчения (рис. 3.15).

Таблица 3.10. **Свойства минералов группы силлиманита**

Минерал	Твердость по шкале Мооса	Кристаллографическая система	Истинная плотность, г/см^3		Увеличение объема при обжиге, %	Температура начала кристаллизации муллита, °С
			до обжига	после обжига		
Кианит	4,5–7	Триклинная	3,50–3,70	3,02–3,09	16,3–18,0	1300
Андалузит	7,0–7,5	Ромбическая	3,10–3,20	3,02–3,20	3,0–5,4	1400
Силлиманит	6,0–7,0	Ромбическая	3,23–3,25	2,92–3,02	7,0–8,0	1550

Зависимость температурных характеристик перехода от размера зерна, а также непосредственные микроскопические наблюдения указывают на направленность реакции перехода кианита с поверхности зерна внутрь. Сравнение величины энергии активации превращения кианита (~54 кДж/моль) с величиной энергии самодиффузии O^{2-} в SiO_2 (96 кДж/моль) свидетельствует о том, что звеном реакции, лимитиру-

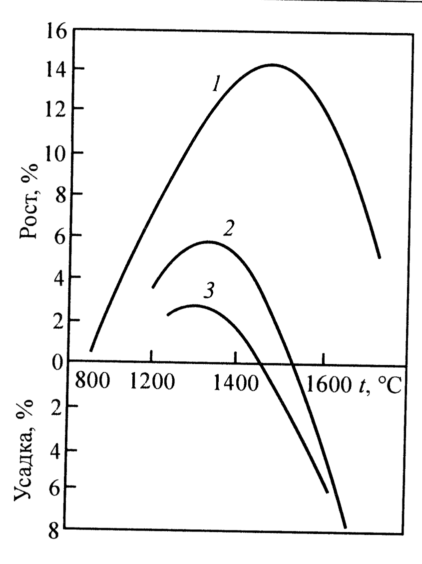


Рис. 3.15. Объемные изменения дистен-силлиманитового концентрата при нагревании:

1 – концентрат исходной зернистости; *2* – концентрат, измельченный в струйной мельнице; *3* – концентрат, измельченный в вибромельнице

ющим скорость муллитизации кианита, является диффузия атомов кислорода в тетраэдрической подрешетке. Чистый андалузит в виде зерен размером 0,044 мм переходит в муллит при 1300 °С в процессе выдержки 24 ч и показывает наибольшую скорость перехода при 1400 °С.

Алюминий в кристаллической структуре силлиманита находится в четверной и шестерной координации, в андалузите – в пятерной и шестерной, в дистене – только в шестерной. Следовательно, структура дистена наиболее плотная, а связь алюминия с кислородом более прочная в силлиманите. Все атомы кремния независимо от модификации находятся в четверной координации с кислородом, причем тетраэдры SiO_4^{4-} не связаны непосредственно друг с другом. Длины связей Si–O в тетраэдрах SiO_4^{4-} составляют в силлиманите 0,162, в кианите 0,163, в андалузите 0,103 нм. Для атомов алюминия в четверной координации (силлиманит) расстояние Al–O равно 0,177, в пятерной координации (андалузит) 0,184, в шестерной координации 0,191 (силлиманит), 0,190 (андалузит) и 0,191 нм (кианит). Ни один из этих минералов при атмосферном давлении не является равновесной фазой, поэтому при нагревании все три минерала разлагаются на муллит и кремнезем.

Сравнивая структуры трех модификаций Al_2SiO_5, в качестве важной общей детали можно выделить цепочки из алюмокислородных октаэдров $[AlO_6]$, соединенных между собой ребрами, которые, согласно третьему принципу Полинга, нельзя считать фактором стабильности структур этих минералов. Дюмортьерит, отвечающий формуле $Al_4[Al_4BSi_3O_{19}(OH)]$, встречается редко и пока не получил промышленного значения. Минералы силлиманитовой группы встречаются в основном в кварцевых породах, в которых одновременно присутствуют и другие минеральные примеси (в первую очередь мусковит

и серицит), содержащие щелочи. Поэтому породы, содержащие кианит и андалузит, для производства высокоглиноземистых огнеупоров предварительно обогащают. В обогащенном концентрате должно содержаться около 60 % Al_2O_3. Сумма плавней CaO, MgO, Na_2O, K_2O и Fe_2O_3 не должна превышать 3 %. Трудность достижения такой высокой степени обогащения минералов силлиманитовой группы и служит основной причиной слабого развития производства из них высокоглиноземистых огнеупорных изделий, несмотря на значительные запасы этого сырья.

Месторождения кианита, не требующего обогащения, встречаются редко. Крупным месторождением наиболее чистого кианита в России является Чайнытское в Якутии. Месторождения Урала (Малокаслинское, Карталинское, Карабашское, Златоустовское, Абрамовское и др.) не могут быть использованы без предварительного обогащения содержащих кианит пород. Более богаты кианитом породы Кейвского месторождения в Карелии.

Гидраты глинозема: гидраргиллит, бёмит, диаспор – отвечают общей формуле $Al_2O_3{\cdot}nH_2O$ (табл. 3.11).

***Таблица 3.11.* Состав и свойства гидратов глинозема**

Гидраты глинозема	Формула	Теоретическое содержание Al_2O_3, %	Истинная плотность, г/см³	Изменения при нагревании
Гидраргиллит (гиббсит)	$Al_2O_3{\cdot}3H_2O$	65,4	2,3–2,4	При 155 °С переходит в бёмит
Бёмит	$Al_2O_3{\cdot}H_2O$	85,0	3,01	При 280 °С переходит в γ-глинозем
γ-Глинозем	Al_2O_3	100,0	3,47	При 1200 °С постепенно переходит в α-глинозем
Диаспор	$Al_2O_3{\cdot}H_2O$	85,0	3,39	При 450 °С переходит в α-глинозем
α-Глинозем	Al_2O_3	100,0	4,00	Не изменяется

В природе гидраргиллит, бёмит и реже диаспор обычно входят в состав горной породы – боксита. Бокситами называют осадочные горные породы, состоящие в основном из гидратов глинозема и оксидов железа. В огнеупорной промышленности вследствие большого содержания оксидов железа (до 20 %) бокситы не применяются.

Имеются разновидности бокситов с содержанием оксидов железа до 5 % – маложелезистые бокситы; их применение на шамот может быть рекомендовано. Бокситы залегают в смеси с засоряющими их минералами, к которым в первую очередь относятся оксиды и гидроксиды железа, каолинит, кварц, кальцит и др. Содержание в бокситах Fe_2O_3 обычно более 10 %, что редко позволяет использовать их для производства высокоглиноземистых огнеупоров. Кроме того, бокситы имеют непостоянный химико-минеральный состав и при обжиге дают большую усадку.

По физическому состоянию бокситы бывают высокопрочные, камнеподобные и рыхлые. В зависимости от содержания оксидов железа и алюминия истинная плотность бокситов находится в пределах 2,5–3,5 г/см³. Открытая пористость колеблется от 15 до 30 %, твердость (по шкале Мооса) от 2 до 6. Пригодность боксита как сырья для получения глинозема регламентируется ГОСТ 972, согласно которому боксит подразделяется на 10 марок. Критериями деления на марки являются содержание Al_2O_3 и соотношение Al_2O_3/SiO_2 (кремнеземистый модуль). По европейской классификации огнеупорные бокситы подразделяют в зависимости от содержания Al_2O_3 (на прокаленное вещество) на марки B60, B70, B80 и B85. При этом максимальное содержание Fe_2O_3 не превышает 4 %. Суммарное содержание R_2O+RO (щелочных и щелочноземельных оксидов) в огнеупорных бокситах не должно превышать 1,5 %.

В России для производства огнеупоров применяют бокситы Северо-Онежского месторождения, которые имеют следующий химический состав, мас. %: $Al_2O_3 \geq 60$ $Fe_2O_3 < 2,6$, $TiO_2 < 4,5$, $(CaO + MgO) < 0,9$, $(K_2O + Na_2O) < 0,8$. Минеральный состав представлен в основном бёмитом и гиббситом, примеси – каолинит, кварц, гематит, лимонит, кальцит и рутил. Перспективными являются также отдельные участки маложелезистых бокситов Средне-Тиманского месторождения. Практическое значение для огнеупорной промышленности имеют диаспоровые породы, которые в некоторых случаях образуют большие залежи. Крупное Акташское месторождение диаспора находится в Казахстане, его диаспоровая порода содержит до 60 % Al_2O_3. Совместно с диаспором в породе присутствуют каолинит, пирофиллит и кварц в разных соотношениях, в связи с чем породу необходимо обогащать. После обогащения получается концентрат примерно следующего химического состава (на прокаленное вещество): 70–72 % Al_2O_3, < 20 % SiO_2, 3,0–3,5 % плавней; огнеупорность 1850–1880 °C.

Технический глинозем производят в большом количестве в основном для получения алюминия путем прокаливания искусствен-

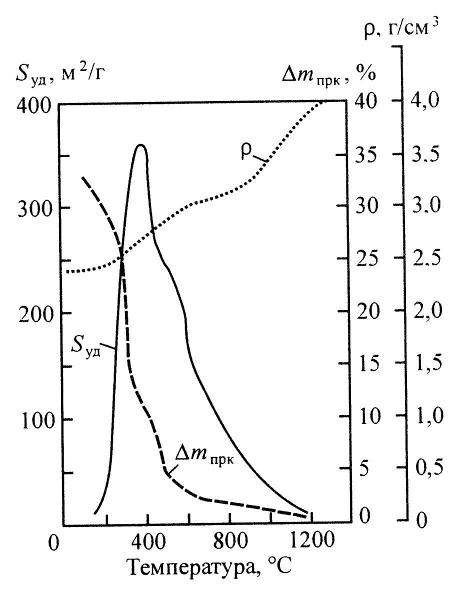


Рис. 3.16. Зависимости удельной поверхности $S_{уд}$, плотности ρ и потерь массы при прокаливании $\Delta m_{прк}$ $Al(OH)_3$ от температуры термообработки

ных гидратов глинозема. Известно несколько форм гидрата глинозема: гиббсит [гидраргиллит, γ-$Al(OH)_3$], байерит [α-$Al(OH_3)$], нонстрандит [$Al(OH)_3$], бёмит [γ-AlOOH], диаспор [α-AlOOH], при прокаливании которых образуется оксидная форма алюминия. Процесс разложения гидратов алюминия сопровождается изменением свойств: плотности,

***Таблица 3.12.* Некоторые свойства модификаций глинозема**

Форма	Сингония	Параметры решетки, нм			Истинная плотность, г/см³
		a	*b*	*c*	
γ	Тетрагональная	0,562	0,780	Не опр.	3,2
δ	Орторомбическая Тетрагональная	0,425 0,796	1,275 Не опр.	1,021 2,340	3,2 Не опр.
η	Кубическая	0,790	Не определяли		2,5–3,6
θ	Моноклинная	1,124	0,572	1,174	3,56
χ	Кубическая Гексагональная » »	0,795 0,556 0,557	Не опр. » » » »	Не опр. 1,344 0,864	3,0 Не опр. » »
κ	Гексагональная » » » »	0,971 0,970 1,678	» » » » » »	1,786 1,786 1,786	3,1–3,3 Не опр. » »
ι	Орторомбическая » »	0,773 0,759	0,778 0,767	0,292 0,287	3,71 3,00

удельной поверхности и потерь массы при прокаливании (рис. 3.16). В зависимости от температуры и условий дегидратации образуются различные формы оксида глинозема (рис. 3.17), свойства которых представлены в табл. 3.12. Образование некоторых форм глинозема зависит от режима и параметров термообработки (табл. 3.13).

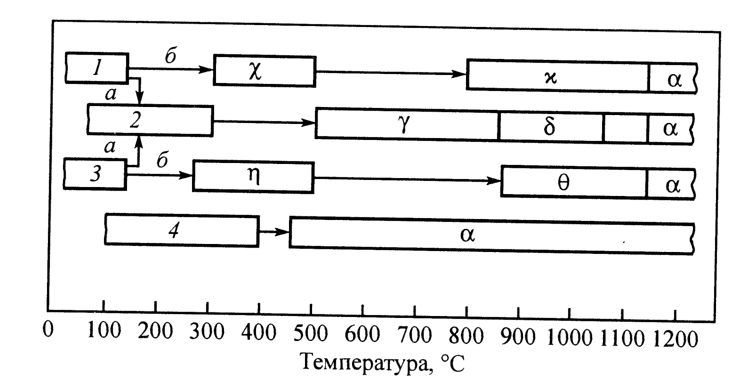


Рис. 3.17. Фазовые превращения гиббсита (*1*), бёмита (*2*), байерита (*3*) и диаспора (*4*) при нагревании; *а*, *б* – параметры термообработки по табл. 3.13

Таблица 3.13. **Режим и параметры термообработки глинозема**

Режим	Параметры	
	а	*б*
Давление, МПа	>0,1	0,1
Воздух	Влажный	Сухой
Скорость нагрева, °С/мин	>1	<1
Дисперсность частиц, мкм	>100	<10

Технический глинозем представляет собой тонкодисперсный порошок белого цвета и имеет примерно следующий химический состав (на прокаленное вещество), %: Al_2O_3 99,0–99,8, SiO_2 0,1–0,25, Na_2O 0,30–0,50, прочие оксиды 0,05–0,1. Огнеупорность глинозема приведенного состава около 2000 °С. Минеральный состав технического

глинозема представлен γ-глиноземом, находящимся в стадии перехода в α-глинозем. При 1200 °С γ-глинозем монотропно переходит в устойчивую α-форму. Кажущаяся плотность технического глинозема (преимущественно γ-Al_2O_3) 3,47 г/см³, плотность α-Al_2O_3 4,0 г/см³; уменьшение объема при переходе γ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3 составляет 14,3 %. Кажущаяся плотность технического глинозема с содержанием α-Al_2O_3 25–30 % составляет 3,49–3,59 г/см³, насыпная масса 0,92–1,07 г/см³, удельная поверхность 25–80 м²/г.

Полиморфное превращение глинозема из γ- в α-форму относится к монотропным переходам. Параметры устойчивого существования метастабильной γ-фазы Al_2O_3 (температура, давление) зависят от методов ее получения, чистоты используемых материалов и т. п. Это превращение в зависимости от исходных материалов может сопровождаться образованием ряда дефектных по структуре нестабильных промежуточных фаз. Количественно степень перехода γ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3 оценивают по изменению объема материала либо рентгенофазовым методом в изотермических или неизотермических условиях. В изотермических условиях степень превращения α оценивают по выражению $\alpha = k\tau^n$, где τ – время; k и n – константы, причем $n \approx 0{,}75$ как для изотермических, так и неизотермических условий нагрева.

Особенность строения технического глинозема, полученного прокаливанием искусственного гидрата глинозема, заключается в том, что он представляет собой пористые сферолиты γ-глинозема диаметром от 20 до 70 мкм. Такое строение затрудняет спекание и получение из товарного глинозема плотных изделий, поэтому технический глинозем обычно измельчают до частиц размером менее 3 мкм. Технический глинозем используется в качестве основного сырья при производстве корундовых и муллитокорундовых изделий. При производстве домуллитовых огнеупоров его применяют в качестве добавки к природным сырьевым материалам для доведения содержания глинозема до требуемого уровня.

Электрокорунд получают плавлением технического глинозема (или боксита) в электропечах при 2000–2400 °С. Получают или белый электрокорунд с содержанием 99 % Al_2O_3, или нормальный электрокорунд с содержанием 97–98 % Al_2O_3 – монокорунд. При плавлении объем увеличивается на примерно 20 %. Корунд в основном используется как абразивный материал, его зерновой состав обозначается номерами. В производстве огнеупоров корунд не измельчают и употребляют в виде зерна № 100 (1,6–2,0 мм) или в виде тонкой фракции № 4 (0,040–0,050 мм).

Корунд отличается значительной устойчивостью к действию как кислых, так и основных шлаков, металла и стекла, восстановительных и окислительных реагентов. Твердость корунда 9, плотность его в форме α-Al_2O_3 колеблется от 3,95 до 4,01 г/см^3. Предел прочности при сжатии чистого корунда при истинной плотности 3,75–3,85 г/см^3 составляет 1000–1500 МПа. Электрокорунд используют как компонент шихты и, в частности, в связке муллитокорундовых изделий.

Пластинчатый, или *табулярный, оксид алюминия,* названный так по форме кристаллов, получают высокотемпературным обжигом при 2000 °С сферических заготовок диаметром 20 мм из α-Al_2O_3 с последующим их измельчением до требуемой дисперсности. В процессе высокотемпературного обжига мелкие кристаллы корунда принимают пластинчатую форму, а их размеры возрастают в 25–40 раз. Содержание Al_2O_3 в табулярном глиноземе (марка Т-60) после спекания составляет 99,5 %, истинная плотность 3,96 г/см^3, кажущаяся плотность 3,65–3,8 г/см^3, открытая пористость около 5 %. Насыпная масса обожженного продукта на выходе из печи составляет 2,002 г/см^3, фракции мельче 1,168 мм 2,162 г/см^3, мельче 60 мкм 2,243 г/см^3. Отличительной особенностью табулярного глинозема различных марок является низкое содержание примесных оксидов, %: Na_2O менее 0,4; SiO_2 менее 0,09; железа менее 0,02; CaO менее 0,08.

3.2.3. Физико-химические основы технологии высокоглиноземистых изделий

В основе технологии лежит диаграмма состояния системы Al_2O_3–SiO_2 (см. рис. 3.8). В правой части диаграммы, соответствующей области высокоглиноземистых огнеупоров, находятся три кристаллические фазы: муллит с содержанием Al_2O_3 72 %, твердый раствор муллита с корундом с содержанием Al_2O_3 72–78 % и корунд. Эвтектика между твердым раствором муллита с корундом и корундом имеет температуру 1850 °С. Следовательно, при повышении содержания Al_2O_3 от 72 до 78 % температура плавления снижается с 1910 до 1850 °С, при повышении содержания Al_2O_3 до 100 % температура плавления повышается до 2050 °С.

Оксид алюминия известен в основном в трех формах: α, γ и β (существуют еще и другие формы):

α-Al_2O_3 (корунд) кристаллизуется в гексагональной системе. Температура плавления 2015–2050 °С, точка кипения (2980±60)°С. По своей химической природе Al_2O_3 относится к амфотерным оксидам. Истинная плотность корунда около 3,99 г/см^3;

γ-Al_2O_3 кристаллизуется в кубической системе, имеет истинную плотность 3,6 г/см^3 и при 1200 °С переходит в α-Al_2O_3 со значительным уменьшением объема (17 об. %);

β-Al_2O_3, или щелочной глинозем, представляет собой соединения глинозема со щелочными или щелочноземельными оксидами $Na_2O{\cdot}(11\text{–}12)Al_2O_3$, $K_2O{\cdot}(11\text{–}12)Al_2O_3$, $CaO{\cdot}6Al_2O_3$, $BaO{\cdot}6Al_2O_3$.

Отличительной особенностью спеченного (плавленого) глинозема является высокая механическая прочность при обычных температурах, сохраняющаяся при высоких температурах вплоть до температуры, равной 0,8–0,9 температуры плавления, т. е. 2000 °С. Предельная температура длительного применения составляет 1950 °С.

Домуллитовые огнеупоры изготовляют из силикатов глинозема, муллитовые и муллитокорундовые – из гидратов глинозема, корундовые – из технического глинозема и электрокорунда. Технология производства во многом определяется свойствами сырья. Синтез муллитовых огнеупоров из чистых оксидов сопровождается увеличением объема примерно на 7,1 %, и получить плотные изделия из SiO_2 и Al_2O_3 при однократном обжиге невозможно. На механизм и кинетику реакции муллитообразования влияют зерновой состав исходных компонентов, длительность синтеза и температура (табл. 3.14).

Считая диффузию лимитирующей стадией образования муллита и исходя из первого закона Фика, можно определить диффузионный фактор *F*:

$$F = (D^*S)/r, \qquad (3.8)$$

где D^* – коэффициент самодиффузии; S – поверхность частиц реагирующих веществ в 100 г шихты, $S = 3M/(\rho r)$; M – массовая доля компонента по стехиометрической реакции; ρ – истинная плотность; r – радиус частиц.

Таблица 3.14. **Выход муллита при синтезе из оксидов**

Размер зерен, мкм		Выход муллита, мас. %, от теоретически возможного, образовавшегося при температуре, °С									
		1300			1400			1500			1600
		и выдержке, ч									
Al_2O_3	SiO_2	1	5	20	1	6	20	1	6	20	6
50	1	1,5	–	4,5	2,1	–	4,5	6,0	–	16,0	28,0
1	100	2,0	8,0	10,0	10,0	18,0	25,0	30,0	40,0	60,0	75,0
1	1	2,2	8,1	10,1	8,0	20,0	35,0	43,0	58,0	80,0	90,0

Показатель F понимают как сравнительную величину диффузионной способности компонента. Это своего рода энергетическая характеристика дисперсного материала, указывающая на предпочтительность протекания физико-химических процессов в том порошкообразном материале, у которого фактор F при данной температуре выше. При синтезе муллита возможны три случая: I – Al_2O_3 (мелкая и крупная) + SiO_2 (мелкая, крупная); II – Al_2O_3 (мелкая) + SiO_2 (крупная); III – Al_2O_3 (крупная) + SiO_2 (мелкая). Выход муллита во всех случаях будет неодинаков и зависеть от величины диффузионного фактора. Когда Al_2O_3 применяется в дисперсном виде (случаи I и II), значения F на 2–3 порядка превышают значения F для SiO_2 и в зависимости от температуры находятся в пределах $3{,}9\cdot10^{-4}$–$1{,}2\cdot10^{-6}$ и $3\cdot10^{-6}$–$2{,}6\cdot10^{-9}$ см^3/с соответственно. При этом формируется мелкопористая структура огнеупора, в которой непрерывной фазой (матрицей) является дисперсный глинозем, а кварцесодержащий материал включен в эту глиноземистую матрицу. По свойствам такие изделия приближаются к корундовым (открытая пористость изделий 5–10 %, температура деформации под нагрузкой >1720 °C, отсутствие ползучести при 1550 °C и нагрузке 0,6 МПа).

Для перевода кремнезема, образующего при обжиге силикаты, в шихту добавляют технический глинозем. В качестве связующего компонента шихты при производстве высокоглиноземистых изделий часто используют огнеупорную глину. Муллит, образующийся в реакциях с техническим глиноземом, называют вторичным. Если вторичный муллит образуется на тонких фракциях шамота, т. е. на большой поверхности и по всей массе, то особенного влияния на процесс спекания он не оказывает. Когда тонких фракций мало, вторичный муллит образуется на крупных зернах. При этом нарушается контакт между ними, возникают трещины и поры и увеличивается их число. Реакции образования вторичного муллита идут в этом случае с увеличением объема (разрыхление), что ухудшает спекание. Огнеупорная глина-связка может быть заменена органическими пластическими массами, что не только устраняет разрыхление, но и повышает содержание глинозема. Основные трудности при производстве высокоглиноземистых изделий связаны с большой усадкой технического глинозема при обжиге в результате перехода γ-глинозема в α-глинозем, со слабой спекаемостью α-глинозема и с трудностью получения заданной структуры изделий.

Чтобы уменьшить усадку при обжиге изделий, применяют шамотную схему технологии, т. е. часть материала предварительно обжигают на шамот. Для того чтобы технический глинозем лучше спекался, его измельчают в шаровой мельнице периодического действия мокрым способом в течение 20–30 ч до получения зерен размером менее 5 мкм; при этом количество намолотого железа составляет 1–2 %. Железо отмывают в горячей HCl; одновременно с железом растворяются и примеси: Na_2O, Fe_2O_3, CaO и др. Раствор сливают в суспензию, отмывают от соляной кислоты декантацией. Так как декантация идет медленно, то чаще применяют сухой помол в трубных периодических мельницах или в вибромельницах. В этом случае намол железа также неизбежен, но он меньше, чем при мокром помоле, и железо отделяется магнитной сепарацией.

Для улучшения спекания технического глинозема вводят добавки TiO_2, AlF_3 и др. Заслуживает внимания технология спекания технического глинозема без его предварительного измельчения. В этом случае в шихту вводят Na_2O. При обжиге примерно при 1000 °C Na_2O образует расплав. Расплав впитывается капиллярами в сферолиты технического глинозема. В восстановительной среде Na^+ меняет свою координацию по кислороду с 8 до 6, в результате чего Na^+ становится более активным и способным давать соединения типа шпинели $Na_2O\cdot nAl_2O_3$. Так образуется β-Al_2O_3, а содержание Na^+ в расплаве резко снижается, β-глинозем сравнительно легко спекается, а при температуре выше 1700 °C он разлагается и Na_2O испаряется (рис. 3.18). В окислительной среде и с измельченным техническим глиноземом эти процессы не наблюдаются.

Влияние добавок оксидов на спекание кальцинированного глинозема, содержащего кристаллы α-Al_2O_3 размерами 1–0,5 мкм и 0,47 % Na_2O, представлено в табл. 3.15. Спекание кальцинированного глинозема проведено на образцах-дисках диаметром 25 мм и массой 10 г, сформованных под давлением 70 МПа и обожженных при 1750 °C с выдержкой 1 ч.

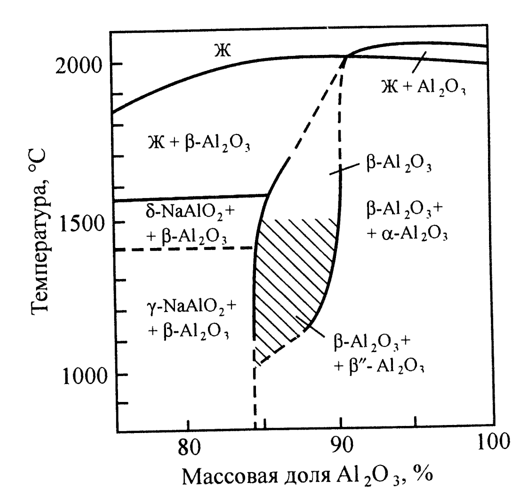


Рис. 3.18. Система Na_2O–Al_2O_3; заштрихованная область – часть поля однофазного β-глинозема, в котором обнаруживается присутствие β″-фазы

Таблица 3.15. **Влияние концентрации *c* добавок оксидов на изменение истинной плотности Δρ кальцинированного глинозема и среднего размера $\bar{d}$ кристаллов корунда**

Оксид	*c*, %	Δρ, г/см³	$\bar{d}$, мкм	Оксид	*c*, %	Δρ, г/см³	$\bar{d}$, мкм
Al_2O_3	–	3,70*	50–80	NiO	0,20	0	Не опр.
MgO	0,01	+0,10	Не опр.		0,05	+0,04	» »
	0,02	+0,12	» »		0,10	–0,10	» »
	0,05	+0,13	20	Fe_2O_3	0,02	0	» »
	0,10	+0,14	Не опр.		0,05	0	» »
	0,20	+0,14	20		0,10	+0,01	» »
SiO_2	0,02	0	Не опр.		0,50	+0,06	» »
	0,05	+0,01	» »		1,00	+0,08	» »
	0,10	+0,02	40		2,00	–0,10	» »
B_2O_3	0,30	–0,09	Не опр.	Mn_2O_3	0,50	+0,08	» »
	0,60	–0,05	80		1,00	+0,08	» »
	0,90	–1,00	Не опр.		2,00	+0,06	25
Y_2O_3	0,05	+0,04	» »	TiO_2	0,50	+0,06	40
	0,10	+0,06	» »		1,00	+0,03	60
	0,20	+0,06	40		2,00	–0,03	100
La_2O_3	0,05	+0,04	Не опр.	AlF_3	0,50	–0,30	30
	0,10	+0,04	» »		1,00	–0,50	30
	0,20	–0,05	50		2,00	–0,60	30

* Указана истинная плотность контрольного образца Al_2O_3, г/см³.

Структура α-Al_2O_3 зависит от его «тепловой истории» получения. Кристаллы корунда в зависимости от температуры и температурной выдержки от изометричной формы переходят к призматической и, наконец, к пластинчатой (табулярный, или таблитчатый глинозем). Соответственно улучшаются механические свойства, так как свойства корунда анизотропны. Предел прочности при изгибе в направлении, параллельном его длинной оси, например, почти в 2 раза больше, чем в перпендикулярном (679,5 и 347,5 МПа). Таким образом, переход кристаллов корунда от изометричной формы к таблитчатой сопровождается общим повышением механической прочности корунда. Пластинчатый глинозем получают спеканием при температурах, близких к температуре плавления. При обычной электроплавке корунд пластинчатой формы не получается. При спекании кристаллы образуются и растут главным образом в условиях повышения температуры, в то время как при плавке кристаллы образуются и растут при охлаждении расплава при понижающейся температуре. При плавке с перекристаллизацией также получают пластинчатый корунд, в этом случае в шихту

вводят плавень; в образующемся расплаве глинозем растворяется и при пересыщении выпадает в пластинчатой форме при температуре ниже его плавления. Спекание глинозема в первый период до 1500 °С идет за счет уменьшения открытых пор. Затем при остаточной пористости примерно 10 % происходит рекристаллизация кристаллов корунда, сопровождающаяся образованием закрытых пор и ростом крупных кристаллов корунда. Закрытые поры образуются в результате движения границ зерен через оставшиеся открытые поры и восстановления границ на другой стороне этих пор.

Крупнозернистые корундовые изделия характеризуются значительно меньшей прочностью, чем мелкозернистые. Для получения плотного беспористого и мелкозернистого корунда необходимо замедлить рост кристаллов до полного удаления пор. Это достигается введением соответствующих добавок, например 0,1–0,4 % MgO; другие добавки (MnO, TiO_2), наоборот, способствуют росту кристаллов корунда.

3.2.4. Технологические схемы производства

Производство высокоглиноземистых изделий. Высокоглиноземистые изделия готовят по многошамотной схеме из высокоглиноземистого плотного зернистого заполнителя (шамота) и связки из огнеупорной глины в количестве 10–20 %. Для предупреждения разрыхления в результате образования вторичного муллита в глину-связку необходимо вводить достаточное количество тонкомолотой фракции высокоглиноземистого заполнителя или дисперсного глинозема.

Главное отличие технологии высокоглиноземистых огнеупоров от технологии многошамотных изделий заключается в производстве высокоглиноземистого заполнителя, который готовят различными способами. При получении брикета из технического глинозема и огнеупорной глины глинозем предварительно измельчают до крупности 3–5 мкм. Брикеты готовят методом пластического или полусухого формования и обжигают при 1700 °С. При использовании в качестве заполнителя андалузита, силлиманита или электрокорунда предварительного обжига шамота не требуется, а при использовании кианита, естественных гидратов глинозема предварительный обжиг сырья необходим.

Муллитовые огнеупоры получают обычно в две стадии: сначала синтезируют муллит, а потом изделия из него. В качестве исходных материалов для синтеза муллита применяют в основном технический глинозем, чистые огнеупорные глины, каолины и кварц. При изготов-

лении синтетического муллита спеканием брикеты из исходных материалов с молярным отношением Al_2O_3:SiO_2 = 1,4–1,6 обжигают в туннельных печах при 1700–1800 °С. Плавленый муллит получают в электропечах плавкой муллитовой смеси при 1900–2000 °С. Изделия из синтетического муллита с добавлением связки получают обычным способом.

Муллитокорундовые огнеупоры (для доменных печей, стаканы-коллекторы, стопорные трубки, трубки для продувки стали аргоном, плиты для шиберных затворов и др.) с содержанием Al_2O_3 77–85 % получают из шамота на основе каолина и глинозема, предварительно молотого в трубной мельнице до получения 97 % фракции мельче 0,063 мм, и смеси совместного помола шамота и технического глинозема. Шамот водопоглощением 1–2 % получают обжигом брикета во вращающейся печи (диаметром 3 и длиной 60 м), из которого последующими дроблением, измельчением и помолом готовят зернистый продукт. Шихта состоит из шамота фракции 3–0,5 и мельче 0,5 мм и смеси совместного помола каолина и шамота, которую затем увлажняют до влажности 4–5 % и из которой прессуют изделия на прессах типа СМ-1085 или фирмы «Лайс» до кажущейся плотности 2,60–2,71 г/см^3. При изготовлении муллитокорундовых плит соотношение шамота фракции мельче 2 мм и тонкомолотой составляющей принимают равным 3:2. Изделия обжигают в туннельной печи при 1630–1640 °С. Изделия, полученные таким способом, имеют огнеупорность выше 1800 °С, дополнительную усадку при 1600 °С и выдержке 2 ч 0,21 %, предел прочности при сжатии 43 МПа, термостойкость (1300 °С – вода) 8 теплосмен, открытую пористость около 22,5 %.

Производство корундовых изделий. Производство корундовых изделий с использованием электрокорунда осуществляют по схеме, показанной на рис. 3.19.

При изготовлении корундовых изделий, содержащих более 98 % Al_2O_3, используют технический глинозем следующего состава, %: Al_2O_3 > 99,56, SiO_2 0,03, TiO_2 < 0,01, CaO 0,03, Fe_2O_3 0,03, MgO < 0,004; Na_2O 0,36. Сухой глинозем (влажность <0,6 %) измельчают в вибромельнице в течение 6–8 ч до получения размера зерен 6–9 мкм. Порошок увлажняют ЛСТ и из массы прессуют брикеты под давлением 30 МПа. Затем брикеты обжигают в туннельной печи при 1700 °С (водопоглощение 0,7–2 %) и измельчают на фракции 2–0,5 и мельче 0,5 мм. Материал обеих фракций пропускают через электромагнитный сепаратор. Шихта состоит из 45 % корундового шамота фракции 2–0,5 мм, 10 % фракции мельче 0,5 мм и 45 % тонкомолотой связки, включающей необожженный и обожженный при 1500 °С глинозем.

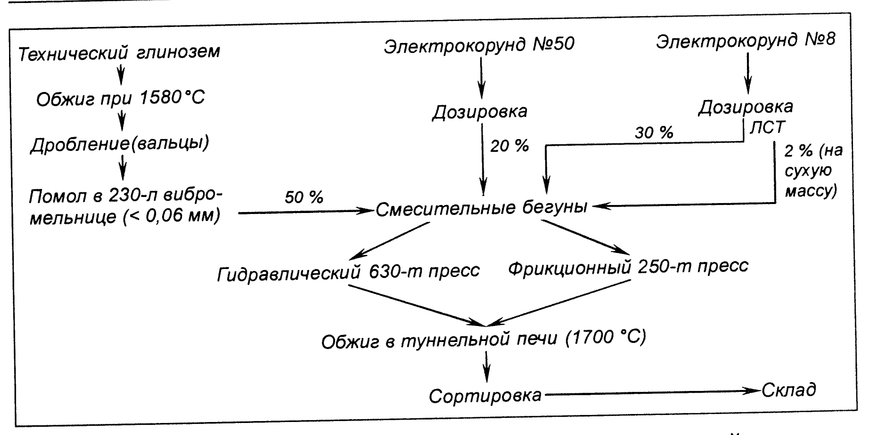


Рис. 3.19. Схема производства корундовых изделий с использованием электрокорунда

Сырец прессуют на гидравлическом прессе под давлением 120 МПа и обжигают при 1750 °С. Изделия, полученные таким способом, имеют кажущуюся плотность 3,18 г/см^3, открытую пористость 17,6 % и предел прочности при сжатии 82 МПа.

Корундовые плиты для шиберных затворов (Al_2O_3 > 95 %) получают из корундового шамота, приготовленного обжигом смеси глинозема и каолина при 1620–1640 °С. Для этого смесь глинозема и каолина измельчают в трубной мельнице до содержания фракции крупнее 0,06 мм не более 1 % и увлажняют водным раствором ЛСТ до влажности 15–18 %. Брикеты толщиной около 50 мм изготовляют на фрикционном прессе 4КФ-200, кажущаяся плотность брикета более 2,25 г/см^3. Из обожженных в туннельной печи брикетов дроблением и измельчением готовят зернистый продукт фракций 2,0–0,5 и мельче 0,5 мм. Тонкомолотую смесь готовят помолом шамота фракции мельче 0,5 мм и глинозема в вибромельнице до содержания фракции крупнее 0,06 мм не более 1 %. Из массы после смешения на фрикционных прессах в пресс-форме плавающего типа при 6–8 ударах изготовляют изделия кажущейся плотностью 3,15 г/см^3, которые затем обжигают в короткой туннельной печи при 1630–1640 °С. Готовые изделия пропитывают бакелитом, термообрабатывают в специальных камерах при 200–300 °С, шлифуют и отправляют потребителю. Готовые плиты имеют соответственно до и после пропитки: открытую пористость 10–12 и 5–7 %, кажущуюся плотность 3,27–3,29 и 3,30–3,40 г/см^3, предел прочности при сжатии 180–200 и 230–250 МПа, температуру начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1720 °С.

3.3. Динасовые огнеупоры

3.3.1. Определение

Динасом называют огнеупорный материал с содержанием не менее 93 % SiO_2. Огнеупорной основой динасовых изделий служит кремнезем в формах тридимита и кристобалита. В зависимости от назначения и свойств различают три основных вида динаса: коксовый, металлургический (для электросталеплавильных печей, воздухонагревателей доменных печей и др.) и для стекловаренных печей, в том числе особо-ответственный для электровакуумной промышленности (плотный, безжелезистый).

3.3.2. Сырье для изготовления динаса

Сырьем для изготовления динаса служат кремнеземистые породы – кварциты с содержанием более 95 % SiO_2. Особенно вредными примесями в сырье являются глинозем и щелочи, сильно снижающие огнеупорность изделий.

Кварциты. Кварцитами называют плотные твердые мелкозернистые горные породы, состоящие в основном из зерен кварца. В качестве минеральных примесей в кварцитах содержатся мусковит, хлорит, гематит, графит, кианит и др. Для производства динаса имеет значение совокупность свойств кварцитов: макро- и микроструктура, огнеупорность, пористость, механическая прочность и отношение к обжигу (изменение плотности и пористости при обжиге). По микроструктуре кварциты делят на цементные и кристаллические. Цементные кварциты представляют собой конгломерат кварцевых зерен различных размеров и формы, сцементированных кремнеземистым веществом (цементом). Относительное содержание в них цементирующего вещества составляет 15–85 %. Цемент этих кварцитов обычно скрытокристаллический, базальтовый или поровый, так что отдельные зерна кварца не соприкасаются между собой, они как бы погружены в цемент. В кристаллических кварцитах зерна кварца непосредственно сцеплены между собой и содержат незначительное количество контактного и порового цемента.

Химический состав и огнеупорность. В кварцитах содержится более 97 % SiO_2, менее 1,6 % Al_2O_3 и менее 0,7 % Fe_2O_3, что соответствует огнеупорности около 1770 °С; в кварцитах, содержащих менее 8,0 % Al_2O_3 и менее 1,5 % CaO, огнеупорность около 1750 °С.

Поскольку при производстве динаса к кварциту добавляют другие вещества (минерализаторы), то содержание SiO_2 в динасе всегда меньше, чем в исходном кварците:

Содержание SiO_2 в динасе, %, не менее	95	94	93
Содержание в исходном кварците, %:			
SiO_2	97–98	96–96,5	95
(Al_2O_3+TiO_2), не более	1,2–1,3	1,5	1,5

Химический состав кварцитов может быть улучшен путем их мойки в моечных барабанах или на виброгрохотах; при этом удаляются особо вредные глинистые и некоторые другие примеси.

Физические свойства кварцитов. Кварциты представляют собой твердые и плотные горные породы, их твердость по шкале Мооса равна 7. У наиболее плотных кристаллических кварцитов общая пористость составляет 0,1–2,5 %, истинная плотность 2,65–2,66 г/см³; открытая пористость цементных кварцитов 1,3–11,3 %, их истинная плотность 2,63–2,66 г/см³.

Изменения, происходящие в кварцитах при обжиге. При обжиге все кварциты увеличиваются в объеме вследствие необратимых полиморфных превращений кварца. Истинная плотность их при обжиге может снижаться до 2,5 г/см³, при этом также разрыхляется материал и увеличивается пористость. Большое технологическое значение имеют скорость перерождения и степень разрыхления кварцитов в процессе обжига. Цементные кварциты характеризуются большей скоростью перерождения, чем кристаллические, при этом чем больше в них цемента, тем выше скорость перерождения. Ниже приведена истинная плотность, г/см³, кварцитов после обжига при 1450 °С с выдержкой 1 ч в зависимости от скорости перерождения:

Быстроперерождающиеся	<2,40
Со средней скоростью перерождения	2,40–2,45
С замедленной скоростью перерождения	2,45–2,50
Медленноперерождающиеся	>2,50

Кварциты со средней, замедленной и медленной скоростями перерождения, удовлетворяющие всем другим требованиям, являются основным сырьем для изготовления первосортного динаса. Быстроперерождающиеся кварциты, имеющие повышенную пористость, можно использовать лишь в тонких фракциях. Разрыхление при обжиге при 1600 °С у кристаллических кварцитов наблюдается в большей степени, чем у цементных. Кристаллические кварциты мозаичной и гра-

нобластовой структур с крупными зернами разрыхляются при обжиге сильнее, чем кварциты других структур. Чем больше кварциты разрыхляются при обжиге, тем значительнее увеличивается пористость динаса и ухудшается его качество.

Главнейшие месторождения кварцитов. Запасы кварцитового сырья в России для производства динаса практически неограничены. Для производства динаса используют различные виды кварцевого сырья. Главными из них являются древние кристаллические кварциты Урала, каменноугольные кварцевые роговики или микрокварциты Кузбасса. Наиболее характерные свойства типичного кварцитового сырья приведены в табл. 3.16.

Овручские кварциты (Украина, докембрийский период) – очень плотные, розового цвета, излом местами раковистый. Зерна кварца неправильной формы с преобладающими размерами 0,05–0,30 мм. Цемент – узкие полоски вторичного кварца вокруг зерен; изредка встречается мусковит.

***Таблица 3.16.* Характеристика важнейших видов кварцевого сырья для производства динаса**

Показатели	Кварциты			
	овручские	перво-уральские	анджеро-судженские	антоновские
Химический состав, %:				
SiO_2	98,20	97,00–98,00	96,02–99,15	95,11–96,90
Al_2O_3	0,46	0,17–2,62	0,46–1,93	0,46–2,06
Fe_2O_3	0,50	Следы	0,13–1,43	0,58–1,64
CaO	0,34	0,06–0,50	0,42–0,94	0,42–1,56
MgO	Следы	Следы	0,34	Следы
$K_2O + Na_2O$	0,34	0,10–0,33	–	–
$\Delta m_{прк}$	0,40	0,02–0,20	0,08–0,34	0,18–1,46
Водопоглощение, %	0,20	0,10	–	0,62–1,15
Кажущаяся плотность, г/см³	2,63	2,64	–	2,57
Плотность, г/см³	2,66	2,65–2,66	2,65	2,66

Первоуральские кварциты (гора Караульная, Урал, девонский период) – очень плотные, светло- или темно-серые. Зерна кварца неправильной формы размерами 0,05–0,30 мм и зазубренными краями. Они плотно прилегают друг к другу, имеют зубчатое сцепление. Цемента нет.

Анджеро-судженские кварциты (Сибирь, каменноугольный период) – светло-серого цвета, плотные, с раковистым изломом, представляют

собой криптокристаллическую массу, состоящую из волокон халцедона и зерен кварца; в заметных количествах содержатся глинистое вещество и вторичный кварц.

3.3.3. Физико-химические основы технологии динаса

Кремнезем известен в двух аморфных и семи основных кристаллических модификациях. Аморфными являются гель SiO_2 и кварцевое стекло, кристаллическими – β- и α-кварц, α-, β- и γ-тридимит, β- и α-кристобалит. На рис. 3.20 показана схема превращения одних кристаллических модификаций кремнезема в другие по Феннеру. На оси абсцисс рис. 3.20 – температура t, а на оси ординат в произвольном масштабе – давление p паров модификаций диоксида кремния. В соответствии с основными положениями химической термодинамики принято считать, что чем выше парциальное давление, тем менее устойчиво вещество. По положению линий видна относительная устойчивость модификаций. Так, если в данном интервале температур имеется несколько модификаций, то та из них, парциальное давление пара которой минимально, будет стабильной в этих условиях. Все другие модификации с большей упругостью пара будут метастабильными.

β-Кварц – диоксид кремния SiO_2, в природе в основном находится в виде β-кварца, который встречается в форме кварцевого песка, кварцитов, горного хрусталя, песчаников, примеси в глинах и каолинах и в виде составной части многих изверженных пород. При 573 °C β-кварц полностью и быстро переходит в α-кварц и выше этой температуры не существует. При охлаждении α-кварц полностью переходит обратно в β-кварц.

α-Кварц в природе и в искусственных продуктах при обычных температурах не встречается; он существует в виде устойчивой модификации в интервале 573–870 °C; выше этой температуры он переходит в α-тридимит или остается в неустойчивой (метастабильной) модификации и состоит в ней вплоть до 1610 °C, при которой плавится. Чистый α-кварц (при отсутствии минерализаторов) при 1300–1450 °C (при

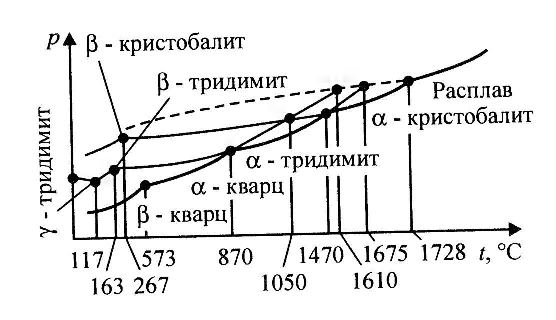


Рис. 3.20. Диаграмма Феннера

средней температуре 1050 °С) переходит через промежуточный метакристобалит в α-кристобалит. В присутствии соответствующих минерализаторов α-кварц переходит в α-тридимит непосредственно в интервале 1200–1470 °С; с большой скоростью этот переход происходит выше 1300 °С.

α-Тридимит в природе не встречается, так как при охлаждении он быстро и полностью переходит в β-тридимит, а последний – в γ-тридимит. При температурах выше области устойчивости, т. е. выше 1470 °С, α-тридимит существует в неустойчивом состоянии вплоть до расплавления при 1675 °С. В интервале 1470–1675 °С α-тридимит медленно переходит в β-кристобалит, выше 1675 °С – в расплав. β-Тридимит является промежуточной модификацией, существующей в интервале 117–163 °С. γ-Тридимит, хотя и является неустойчивой модификацией, существует при обычных температурах в течение неограниченного времени.

α-Кристобалит устойчив в интервале 1470–1728 °С и при 1728 °С плавится. Ниже 1470 °С α-кристобалит неустойчив вплоть до 267 °С, когда он переходит в β-кристобалит. β-Кристобалит, хотя и является неустойчивой модификацией, подобно γ-тридимиту может существовать при обычных температурах неопределенно долго, но в природе встречается редко. При нагревании в интервале 180–270 °С β-кристобалит быстро переходит в α-кристобалит. Переход α $\rightleftarrows$ β-кристобалит сопровождается изменением объема на 2,8 % (по Кайнарскому). Фазовый переход имеет гистерезис (α $\underset{238\ °C}{\overset{268\ °C}{\rightleftarrows}}$ β) при атмосферном давлении и носит мартенситоподобный характер. Кристобалит, который переходит при 220 °С в β-форму, считается неупорядоченным, а α-кристобалит, переходящий в β-форму при 280 °С, – хорошо окристаллизованным. Температура превращения зависит от присутствия добавок. Например, твердый раствор TiO_2 в кристобалите понижает температуру превращения α → β-кристобалит до 110 °С при массовой доле TiO_2 5 %.

Расплавленный кремнезем может быть охлажден без перехода в кристаллическую фазу. В этом случае получается кварцевое стекло, или лешательерит. При нагревании кварцевого стекла до 1200 °С оно легко кристаллизуется в форме кристобалита; при добавке Na_2O кварцевое стекло можно закристаллизовать в форме тридимита. Второй аморфной фазой кремнезема является силикагель. При подкислении раствора силиката натрия из него осаждается кремнезем в виде желеобразной массы, которую затем можно экстрагировать и высушить; при этом получается силикагель (ксерогель). Он состоит из кремнекислородных тетраэдров, беспорядочно связанных друг с другом. Структура силикагеля отличается наличием многочисленных пор, в которых могут быть вода и другие жидкости. При нагревании силикагель выделяет воду в широком температурном интервале. Некоторые свойства модификаций кремнезема приведены в табл. 3.17.

***Таблица 3.17.* Свойства основных модификаций кремнезема**

Модификация	Кристаллическая форма	Истинная плотность, г/см³	Область устойчивости, °С
β-Кварц	Гексагональная	2,65	≤573
α-Кварц	»	2,52	573–870
β-Кристобалит	Тетрагональная	2,34	≤267
α-Кристобалит	Кубическая	2,22	1470–1728
γ-Тридимит	Ромбическая	2,31	≤117
β-Тридимит	Гексагональная	2,29	117–163
α-Тридимит	»	2,23	870–1470

В последнее время открыты новые модификации кремнезема. При высокой температуре кремнезем диссоциирует на SiO и кислород, которые при понижении температуры в особых условиях конденсации и отсутствии паров воды образуют новую модификацию SiO_2 истинной плотностью 1,98 г/см³. Особенностью этой модификации является волокнистая форма кристаллов.

Подвергая обычное кварцевое стекло высокому давлению (до сотен тысяч атмосфер) при одновременном воздействии на него высокой температуры, можно получить новую модификацию SiO_2 – тяжелый кремнезем истинной плотностью 3,01 г/см³. Известны и другие модификации SiO_2[1]. Для технологии динаса эти новые модификации кремнезема роли не играют.

В чистом кремнеземе (сумма примесей <0,01 %) тридимит не является самостоятельной фазой, он образуется лишь в присутствии минерализаторов и содержит не менее 0,1 % щелочных оксидов. В связи с этим в диаграмму Феннера были внесены соответствующие коррективы (рис. 3.21). Чистый α-кварц при нагреве до 1400–1450 °С переходит в аморфную фазу переменной плотности и далее в расплав, а также частично в кристобалит, образующий при 1728 °С расплав. Достаточно однородное стекло получается лишь при 1850–1950 °С. Точка кипения кварцевого расплава условно принимается равной

[1] Некоторые исследователи считают, что SiO_2 имеет около 40 модификаций.

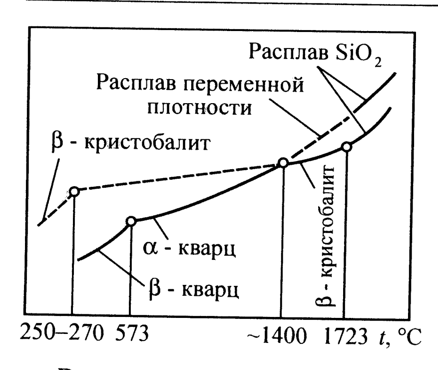


Рис. 3.21. Диаграмма состояния SiO_2, по Прянишникову

2800 °C (p_{SiO_2} = 0,1 МПа). Новая диаграмма состояния кремнезема важна при получении чистых кварцевых огнеупоров на основе кварцевого стекла, при производстве динаса научной основой технологии является диаграмма Феннера.

Важное значение для технологии динаса имеет скорость перехода одной модификации кремнезема в другую. Превращения высокотемпературных форм различных модификаций типа α ⇄ α протекают с трудом и без добавки минерализаторов остаются незаметными, так как эти модификации существенно отличаются по своим свойствам и кристаллической структуре друг от друга. Переходы различных форм одной и той же модификации типа α ⇄ β ⇄ γ протекают быстро, так как эти модификации по своим свойствам и кристаллической структуре близки друг другу. Превращение кварца в кристобалит начинается с поверхности по мере воздействия высокой температуры и распространяется к центру зерен. Превращения начинаются в местах разрыва связей цепочек тетраэдров SiO_4 и заметно ускоряются посторонними катионами, действие которых зависит от природы иона; по уменьшающемуся кристобалитизирующему действию катионы располагаются в следующие ряды: $K^+ > Na^+ > Li^{2+}$ и $Zn^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Примесные ионы внедряются в решетку, деформируют ее и тем самым облегчают перестройку атомов. Перерождение кварца под действием минерализаторов идет как в твердой фазе на контакте с минерализатором, так и в жидкой фазе. Превращения α-кварц → → α-тридимит → α-кристобалит → расплав необратимы. Если, например, полностью перевести путем нагревания при соответствующих условиях природный β-кварц в α-тридимит или в α-кристобалит, то при охлаждении получится не β-кварц, а соответственно γ-тридимит или β-кристобалит. Это обстоятельство позволяет получать кремнезем необходимой модификации.

Плотность разных модификаций неодинакова, поэтому переход одной модификации в другую происходит с изменением объема. Изменения объема при быстро протекающих превращениях (β-кварц ⇄ α-кварц, α-тридимит ⇄ β-тридимит ⇄ γ-тридимит, α-кристобалит ⇄ β-кристобалит) менее значительны, чем изменения объема при медленно

протекающих превращениях (α-кварц → α-тридимит, а кварц → α-кристобалит). Эти изменения приведены ниже:

Модификационнные превращения кварца			Объемный эффект превращения, %
β-Кварц	573 °C →	α-кварц	+0,82
γ-Тридимит	117 °C →	β-тридимит	+0,20
β-Кристобалит	180–270 °C →	α-кристобалит	+2,80
β-Тридимит	163 °C →	α-тридимит	+0,20
α-Кварц	870 °C →	α-тридимит	+16,0
α-Кварц	1050 °C →	α-кристобалит	+15,4
α-Кварц	1610 °C →	стекло*	+15,5
Стекло*	1728 °C →	α-кристобалит	–0,9

* Кремнеземистое.

Поскольку увеличение объема при нагревании больше (переход типа α → α) уменьшения объема при охлаждении (переход типа α → → β → γ), объем кремнезема после обжига будет больше первоначального. Практически остаточное увеличение объема кварцевых пород составляет 2–4 %. Это увеличение зависит от полноты превращения кремнеземистой породы и степени ее разрыхления при обжиге, которые обусловливаются природой кварцита, его микроструктурой, зерновым составом смеси, температурой и продолжительностью обжига.

Полностью перевести β-кварц в какую-либо одну модификацию (γ-тридимит или β-кристобалит), т. е. получить мономинеральный динас, практически не удается. После обжига изделий до 1400–1450 °C и охлаждения одна часть SiO_2 остается в форме β-кварца, другая – переходит в γ-тридимит, а третья – в β-кристобалит. Соотношение этих фаз зависит от технологических условий производства динаса. В связи с этим необходимо установить, какая модификация является более выгодной в динасе. По точкам плавления наиболее выгодной является кристобалит, плавящийся при 1728 °C; тридимит плавится при 1675 °C, а кварц при 1610 °C. Разница в температуре плавления этих модификаций, однако, не оказывает существенного влияния на огнеупорность изделий, так как кварцевый расплав имеет очень большую вязкость.

По постоянству объема кварц, тридимит и кристобалит резко различаются (рис. 3.22). С точки зрения постоянства объема наиболее

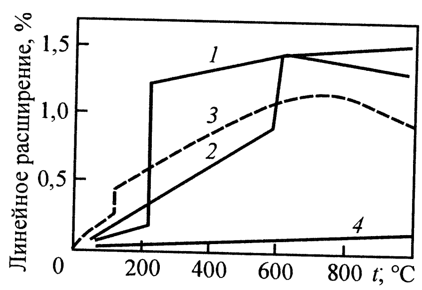


Рис. 3.22. Зависимость коэффициентов линейного расширения модификаций кремнезема от температуры:

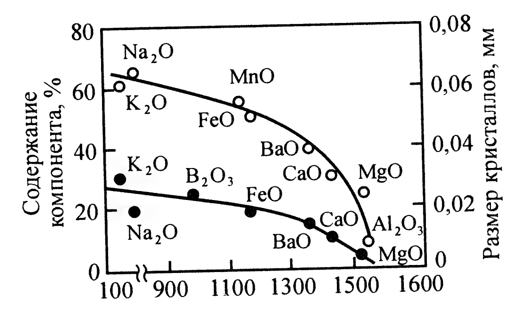
1 – кристобалит; *2* – кварц; *3* – тридимит; *4* – кремнеземистое стекло

выгодной модификацией является тридимит. При обжиге кварцевых пород он образуется медленно. Скорость перерождения кварца в тридимит увеличивается при введении минерализаторов. Перерождение кварца в тридимит и кристобалит в присутствии минерализаторов происходит в такой последовательности: β-кварц при 573 °С быстро переходит в α-кварц, который при 1200–1470 °С частично превращается в неустойчивый чешуйчатый метакристобалит. В этом же температурном интервале тонкозернистый кварц и частично метакристобалит, взаимодействуя с примесями и минерализующими добавками, образуют пересыщенный (по отношению к крупным зернам кремнезема) расплав, из которого кристаллизуется устойчивая при этих температурах модификация – тридимит. Расплав, становясь менее насыщенным, снова растворяет неустойчивые модификации α-кварца и метакристобалита и образует пересыщенный раствор, из которого вновь кристаллизуется тридимит, не растворяющийся в расплаве как наиболее устойчивая при температуре ниже 1470 °С модификация SiO_2. На практике процесс взаимодействия кремнезема с минерализаторами протекает сложнее[1]. Изменяя крупность частиц кварцита в массе, количество и состав минерализаторов, температуру и характер газовой среды при обжиге, можно в готовых динасовых изделиях получать различные количества тридимита, кристобалита и кварца.

Температура появления расплава в динасе зависит от состава исходного сырья и вводимых добавок. Чем ниже температура появления расплава, тем большая степень тридимитизации динаса может быть достигнута (рис. 3.23). Свойства расплава определяются его строением. Ближний порядок, свойственный жидкостям, в кремнеземистом расплаве может быть определен отношением O/Si. Отношение O/Si влияет на вязкость и поверхностное натяжение расплава, равновесного с твердой фазой кремнезема (рис. 3.24 и 3.25). Отношение O/Si

[1] По некоторым данным, при взаимодействии кремнезема с минерализаторами образуются твердые растворы, ускоряющие процесс тридимитизации динаса при обжиге.

Рис. 3.23. Зависимости степени тридимитизации (○) и размера кристаллов (•) от температуры *t* образования расплава



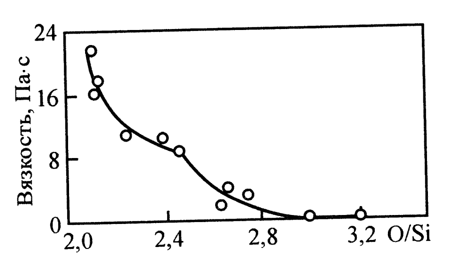


Рис. 3.24. Зависимость вязкости кремнеземистого расплава при 1400 °С от O/Si

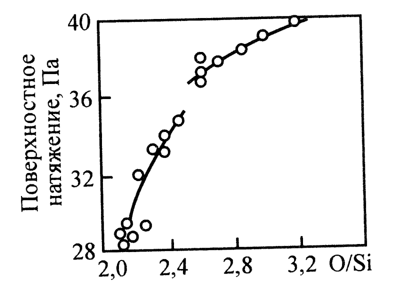


Рис. 3.25. Зависимость поверхностного натяжения кремнеземистого расплава при 1400°С от O/Si

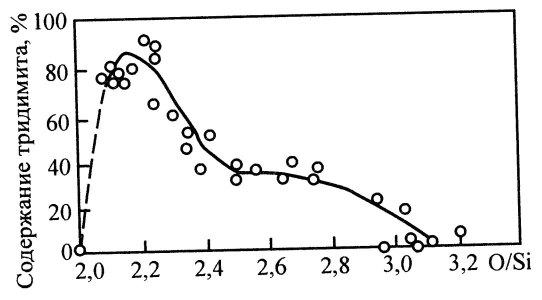


Рис. 3.26. Зависимость степени тридимитизации кварца от O/Si

в расплаве формирует состав анионных комплексов $[SiO_4^{4-}$, $(SiO_3^{2-})_n$, $(Si_2O_5^{2-})_n$ и др.], влияющих на степень тридимитизации (рис. 3.26).

Для развития процесса тридимитизации динаса строение ближнего порядка расплава должно соответствовать строению кристаллической решетки тридимита, которая состоит из слоев гексагональных сеток, образованных кремнекислородными тетраэдрами, соединенными вершинами. У таких расплавов O/Si ≤ 2,5.

Введение щелочных оксидов способствует образованию расплавов, способствующих интенсивной тридимитизации кремнезема. В меньшей степени, чем щелочные оксиды, способствуют тридимитизации оксиды кальция и железа, а оксиды алюминия, бора, фосфора тормозят тридимитизацию, так как образуют в расплаве комплексы, имеющие ближний порядок расплава.

Природа минерализаторов и их количество оказывают большое влияние на фазовый состав динасовых изделий и их свойства. К минерализаторам предъявляются определенные требования: они должны давать при обжиге в интервале 1200–1450 °С жидкую фазу низкой вязкости, которая способна растворять неустойчивые при этих температурах α-кварц и метакристобалит и склонна к пересыщению кремнеземом. Жидкая фаза должна также обладать высокой кристаллизационной способностью, ее количество с ростом температуры не должно увеличиваться. Добавка в шихту минерализаторов всегда снижает не только температуру начала появления жидкой фазы при обжиге, но и огнеупорность динаса, поэтому минерализаторы вводят в шихту в минимальном количестве. В настоящее время в качестве минерализаторов применяют CaO, FeO, MnO и вещества, их содержащие.

В системах $CaO–SiO_2$, $FeO–SiO_2$ и $MnO–SiO_2$ имеется участок SiO_2 – эвтектика с крутопадающей линией ликвидус (рис. 3.27–3.29), вследствие чего при нагревании динаса до температур, близких к точкам плавления, нарастание количества жидкой фазы происходит весьма медленно. Поэтому динас до температуры 1600 °С имеет высокие механические свойства.

Минимальные температуры плавления эвтектик в системах, изображенных на рис. 3.27–3.29, следующие: 1435 °С для $CaO–SiO_2$, 1300 °С для $MnO·SiO_2–2MnO·SiO_2$, 1178 °С для $SiO_2–2FeO·SiO_2$. Эти оксиды по убыванию минерализующей способности располагают в ряд FeO > MnO > CaO. Наиболее распространенными минерализаторами являются все же известь и смесь извести с оксидами железа. При добавлении CaO в динасовую шихту в количестве 2–4 % во время обжига при температуре около 1450 °С в изделиях из кристаллических кварцитов содержится, об. %: тридимита 60–85, кристобалита 20–30, кварца 10–20, стекла и других минералов 8–15.

Взаимодействие CaO с SiO_2 начинается в твердой фазе при 650 °С с образованием силикатов кальция[1]. Скорость этих реакций небольшая.

[1] При содержании CaO около 2 % образуется до 5 % волластонита, имеющего плотность 2,92 г/см³. Вследствие этого плотность динаса может повыситься на 0,025 г/см³.

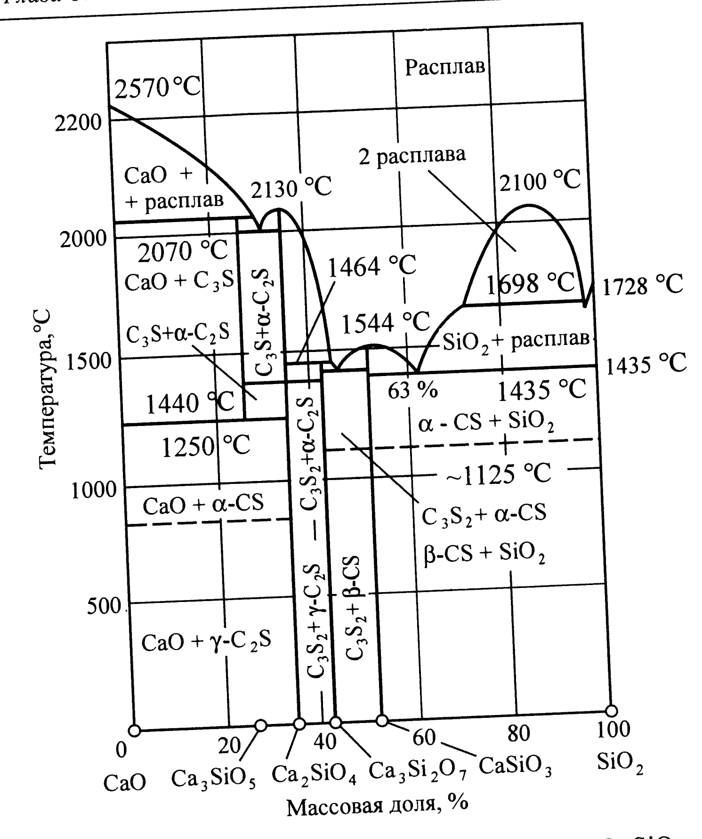


Рис. 3.27. Диаграмма состояния системы $CaO–SiO_2$

Расплав в системе $CaO–SiO_2$ (см. рис. 3.27) появляется при 1436 °С, когда плавится эвтектика α-тридимита и $α-CaO·SiO_2$. Но в природных кварцитах присутствуют примеси, поэтому жидкая фаза появляется при более низких температурах. Например, в тройной системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ (рис. 3.30) эвтектика $CaO·Al_2O_3·2SiO_2 + CaO·SiO_2 + SiO_2$ (α-тридимит) плавится при 1170 °С; состав этой эвтектики следующий, %: 23,3 CaO; 14,7 Al_2O_3 и 62,0 SiO_2. Если в динасовой массе содержится 1,5 % Al_2O_3, то для получения такой легкоплавкой эвтектики должно содержаться CaO 23,3·1,5:14,7 = 2,37 % и SiO_2 62,0·1,5:14,7 = = 6,42 %. Количество жидкой фазы, образующейся в динасе при этих условиях, составит 1,5(Al_2O_3) +2,37(CaO) + 6,42(SiO_2) = 10,29 %. Это количество жидкой фазы близко к количеству стекла, которое опреде-

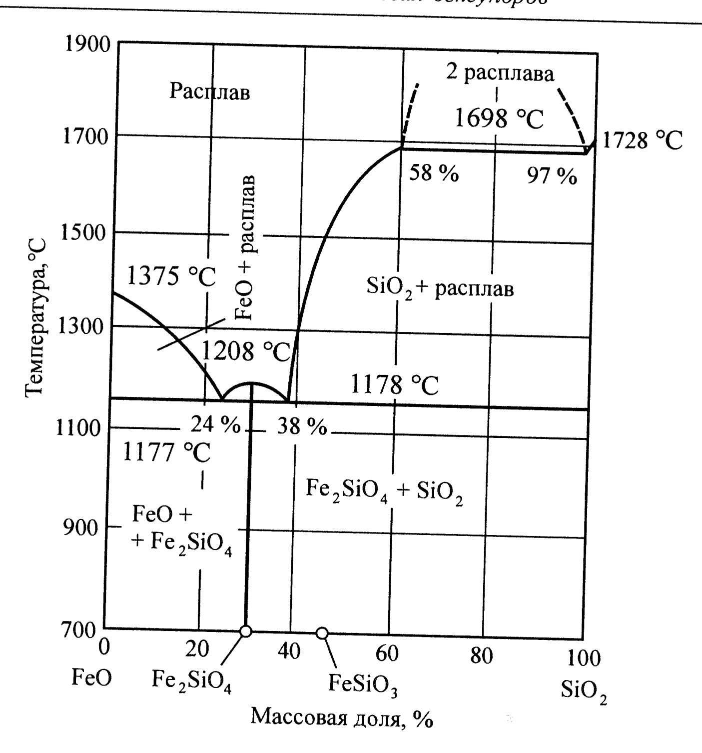


Рис. 3.28. Диаграмма состояния системы $FeO–SiO_2$

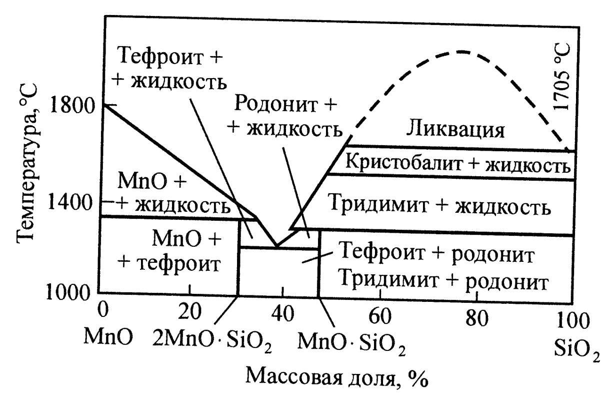


Рис. 3.29. Диаграмма состояния системы $MnO–SiO_2$

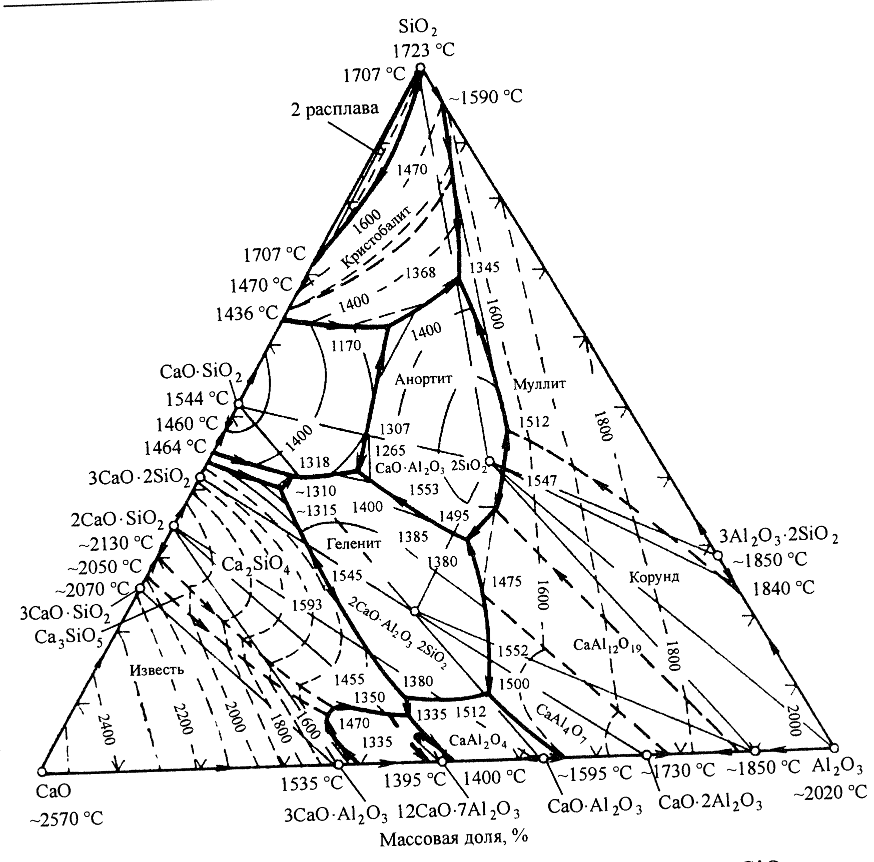


Рис. 3.30. Диаграмма состояния системы $CaO–Al_2O_3–SiO_2$

ляется под микроскопом в динасовых изделиях, изготовленных из кристаллических кварцитов.

При производстве мартеновского динаса в шихту, кроме CaO, обычно добавляют и другие более сильные минерализаторы, которые при меньшем количестве обеспечивают большую степень перерождения кварца; таким минерализатором, например, служит оксид железа (FeO). В системе $CaO–FeO–SiO_2$ (рис. 3.31) наиболее легкоплавкий расплав с точкой плавления 1105 °С содержит 11,5 % CaO, 45,5 % FeO и 43,0 % SiO_2, что соответствует отношению CaO:FeO = 1:3,965. Следовательно, при одновременной добавке CaO и FeO FeO должен являться основным компонентом смеси, а известь – вспомогательным. Хорошие результаты получаются при CaO:FeO от 1:4 до 1:2.

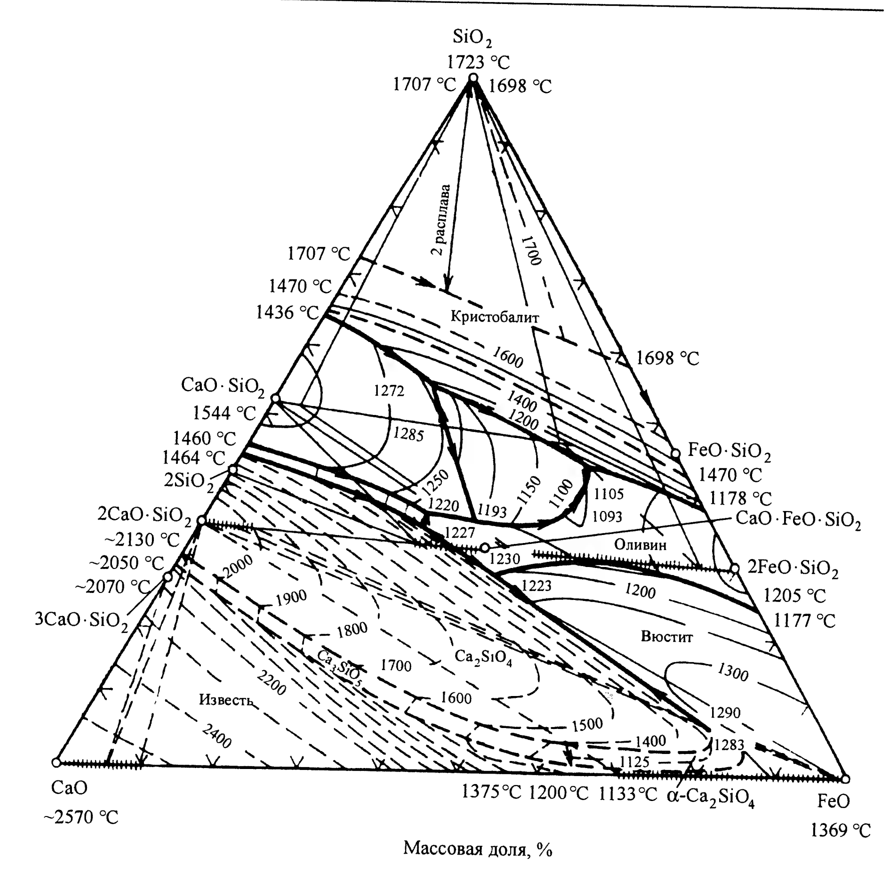


Рис. 3.31. Диаграмма состояния системы CaO–FeO–SiO_2

Оксид железа FeO вводят в виде окалины, сварочных шлаков, пиритных огарков и других соединений. Преимущество, однако, следует отдавать окалине и сварочным шлакам, содержащим больше FeO. Железистые добавки обязательно измельчают до полного прохода их через сетку № 02. Известково-железистую смесь вводят в мартеновский динас в количестве от 0,5 до 1,5 %.

При выборе минерализатора для коксового динаса необходимо учитывать влияние добавок на теплопроводность и более жесткие требования, предъявляемые к постоянству объема этих изделий при длительной службе при высокой температуре, в частности, к устойчивости против газовой коррозии, обусловливаемой реакцией $2CO \rightleftarrows CO_2 + C$. Катализатором этой реакции являются оксиды железа. Поэтому коксовый динас изготовляют с введением одной известковой связки.

Состав минерализаторов и жидкой фазы рассчитывают также из условия получения заданной структуры. Если необходимо получить кристаллический сросток тридимита, то для образования прямых связей кристаллов должно соблюдаться неравенство $\gamma_{11} < 2\gamma_{12}$ (см. главу 1). Принимаем $\gamma_{11} \approx 0{,}4\gamma_1$, по Юнгу $\gamma_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 \cos\theta$, тогда $0{,}4\gamma_1 < 2(\gamma_1 - \gamma_2 \cos\theta)$ или $\gamma_1 > 1{,}25\gamma_2 \cos\theta$; для SiO_2 $\gamma_1 = 300$ мДж/м^2, принимаем $\theta \approx 60°$ и получаем $\gamma_2 \leq 460$ мДж/м^2. Если необходимо, чтобы кристаллы были покрыты прослойкой жидкой фазы, то $\gamma_2 \geq 460$ мДж/м^2. Необходимое поверхностное натяжение расплава подбирается по правилу аддитивности по парциальным значениям поверхностного натяжения компонентов и по их молярной доле в расплаве. Затем подобранные молярные доли пересчитывают в массовые и определяют необходимый состав жидкой фазы.

3.3.4. Технология динаса

Принципиальная схема производства динаса показана на рис. 3.32.

Дробление, помол, рассев кварцитов. Кварциты обычно поступают на динасовые заводы в кусках размерами в поперечнике 50–300 мм.

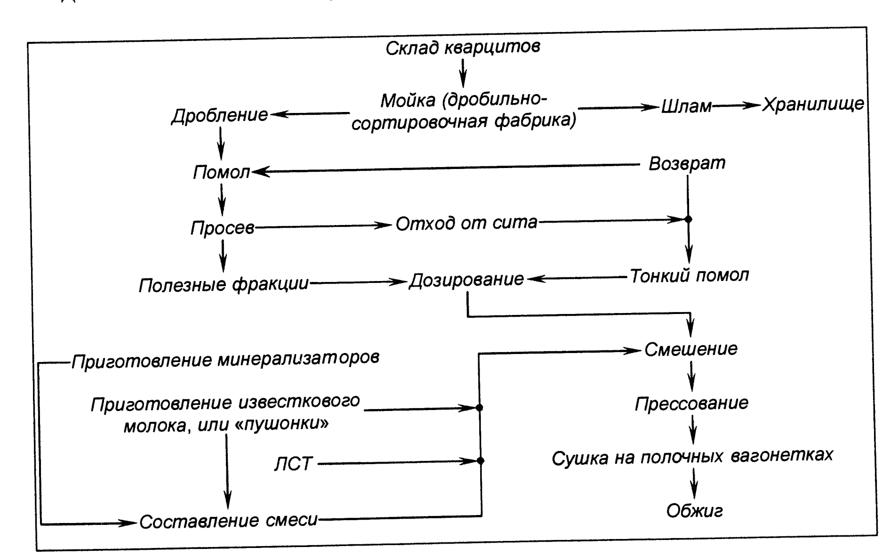


Рис. 3.32. Принципиальная схема производства динаса

Для дробления кварцита на I ступени применяют дробилки с размерами зева 1200×1500×150 мм, на II ступени дробления применяют или щековые дробилки, или конусные. Питание дробилок осуществляется непрерывно и равномерно с помощью механических питателей. Для уменьшения пылеобразования при дроблении кварцита его слегка увлажняют в питателе. После дробления кварцит при наибольшем размере кусков 60 мм содержит 10–20 % фракций мельче 10 мм. С увеличением твердости кварцитов содержание этих фракций уменьшается. Мелкий помол кварцитов чаще производят в бегунах с массой катков 5–7 т или в короткоконусных дробилках. Производительность бегунов с диаметром чаши 3,0–3,5 м и массой катков 7 т изменяется от 6 до 10 т/ч, что характерно для этих агрегатов. Для уменьшения пылевыделения при помоле в кожухе бегунов устанавливают разбрызгиватели воды, существенно влияющие на осаждение кварцитовой пыли. Молотый кварцит поступает на рассев.

Для тонкого помола кварцита используются трубные мельницы, откуда выходит порошок с размерами частиц менее 0,09 мм, не подвергающийся рассеву. Зерновой состав кварцита после помола в бегунах и мельнице приведен ниже:

Фракция, мм	>3	3–2	2–0,5	0,5–0,088	<0,09
Содержание фракции, %, после помола:					
в бегунах	0,3	30,3	31,8	21,7	16,0
в трубной мельнице	–	–	–	20,0	80,0

Необходимый зерновой состав порошка для производства динаса получается дозированием указанных фракций.

Вещественный и зерновой состав шихты. Динасовая шихта состоит из смеси сухих порошков кварцитов разной крупности. В состав шихты иногда вводят также динасовый бой (брак изделий – вторичный динас). Добавка динасового боя способствует уменьшению роста изделий во время обжига и, следовательно, снижает возникающие в них при обжиге напряжения. Однако динасовый бой уменьшает огнеупорность, поэтому его вводят лишь в шихту коксовых фасонных изделий, огнеупорность которых допускается более низкой. В шихту динаса ответственного назначения бой не вводят совсем[1]. Динасовая масса состоит из смеси увлажненной шихты с минерализаторами и другими добавками. Содержание в массе известьсодержащей минерализующей добавки характеризует ее щелочность. Зерновой состав

[1] Динасовый бой (брак) целесообразно использовать при производстве динасовых бетонов и крупных блоков.

массы оказывает решающее влияние на процесс перерождения кварца, плотность изделий и их разрыхляемость при температурах обжига и эксплуатации.

Объем динаса при обжиге увеличивается вследствие полиморфных превращений зерен кварца. Превращения в крупных и мелких зернах по-разному влияют на увеличение объема. Мелкие зерна частично растворяются в жидкой фазе, а увеличение размеров нерастворившихся мелких зерен может частично компенсироваться порами сырца. Перерождение крупных зерен всегда вызывает увеличение объема – рост динаса. Крупные зерна кварцита во время обжига сырца до температуры около 1450 °C неполностью перерождаются в тридимит или кристобалит. Перерождение начинается с поверхности зерен и, продолжаясь в процессе службы, обусловливает то или иное разрыхление динаса.

Присутствие в массе большого числа крупных зерен (5–6 мм) или чрезмерно больших отдельных зерен отрицательно сказывается на форме изделий; грани их при этом получаются менее ровные, ребра и углы менее четкие и непрочные. При обжиге около крупных зерен образуются посечки и трещины. Динас с грубым зерновым составом шихты дает большой рост при обжиге и больше разрыхляется в процессе службы. Из такой массы трудно изготовлять динас с низкой плотностью. С увеличением содержания тонких (<0,09 мм) фракций кварцита уменьшается разрыхление (пористость динаса после обжига при 1600 °C) и увеличивается пористость сырца. Отсюда следует, что есть значение коэффициента крупности (отношение содержания фракций <0,09 мм к содержанию крупных), при котором пористость сырца примерно равна пористости динаса; это значит, что можно подобрать зерновой состав таким образом, что сырец не будет претерпевать при обжиге существенного разрыхления. Значения коэффициента крупности, при котором сырец не разрыхляется при обжиге, приведены ниже:

Размер частиц, мм, не более	5	4	3	2
Коэффициент крупности, не менее	0,90	0,85	0,75	0,65

Следовательно, при снижении верхнего предела крупности зерен в массы можно вводить меньшее количество фракции мельче 0,09 мм, что имеет большое значение для получения высокоплотного динасового сырца. Из этого следует также, что «расталкивающее» действие крупных зерен кварцита в процессе их роста при высоких температурах тем меньше, чем они мельче. Практически высокоплотный динас получается при использовании масс с верхним пределом крупности

3 мм[1]. Динасовые массы должны иметь такой зерновой состав, который обеспечивает плотную структуру изделий, по возможности малый рост при обжиге, минимальную плотность и незначительное разрыхление в службе. Такой состав массы для каждого исходного сырья (кварцита) находят опытным путем. Зерновой состав динасовой массы, применяемый одним из заводов, работающих на кристаллических кварцитах, приведен в табл. 3.18.

***Таблица 3.18.* Примерный зерновой состав динасовых масс**

Динас	Содержание, %, зерен размером, мм					
	>3	3–2	2–1	1–0,5	<0,5	<0,09
Металлургический	≤3	10–15	20–26	7–13	50–55	>30
Коксовый	≤3	8–11	18–23	7–10	55–60	>35
Стеклодинас	2,5	10–14	19–20	9,5–11,5	56–85	31–33,5

Приготовление минерализаторов. Известь вводят в массу обычно в виде известкового молока, с которым поступает и вся вода, необходимая для увлажнения. Особенность извести как добавки заключается в том, что она, являясь в процессе обжига минерализатором, до обжига в сырце служит связующим веществом, обеспечивая сырцу после сушки необходимую для транспортирования и погрузки на печные вагонетки механическую прочность. В тех случаях, когда сырец прессуют при высоких давлениях (например, ~ 100 МПа), его влажность должна быть не выше 3 %. С таким количеством воды невозможно всю необходимую известь подать в виде известкового молока. В этом случае часть извести вводят в виде сухого порошка CaO, пушонки $Ca(OH)_2$ или чистого известняка $CaCO_3$. Карбонат кальция (мел, известняк, крошка мрамора) вводят в трубную мельницу для совместного помола с кварцитом. Известковое молоко получают гашением извести CaO водой с избытком. Для получения извести используют известняки с содержанием CaO не менее 50 % и нерастворимого в HCl остатка не более 2 %. Известняки обжигают при температуре 1000–1300 °С. Примесь SiO_2 в извести замедляет процесс гашения, примесь Al_2O_3 наиболее вредна, так как сильно снижает огнеупорность динаса, примесь MgO при малом количестве заметного отрицательного влияния на качество извести не оказывает. По химическому составу

[1] Кроме зернового состава, на разрыхление динаса влияет состав силикатного расплава. Железосодержащие силикатные расплавы существенно снижают разрыхление динаса при обжиге.

обожженная негашеная известь должна содержать активного CaO более 90 %, MgO <5 %, ($Al_2O_3 + SiO_2 + Fe_2O_3$) менее 5 %. Обожженную известь для гашения дробят на щековых дробилках до размера кусков менее 25 мм.

Гашение извести представляет собой химический процесс гидратации CaO, протекающий по реакции $CaO + H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2$ +63739 кДж/кмоль. При большем избытке воды получают известь $Ca(OH)_2$ в воде, называемую известковым молоком. Реакция гашения как обратимая с повышением температуры идет влево. Количество выделяемого при гашении тепла весьма значительно, поэтому для протекания реакции вправо необходимо отнимать выделяющееся тепло. Это достигается введением большого избытка воды. Если принять температуру реакционной смеси равной 100 °С, то количество воды, вводимой на 1 кг обожженной извести, может быть рассчитано следующим образом. При гашении 1 кг извести выделяется тепла 63739:56 = 1138 кДж. На нагревание извести расходуется 1·0,837·(100 – 10) = 75,36 кДж (где 0,837 – теплоемкость). Оставшееся количество тепла (1138 – 75 = 1063 кДж) может нагревать до 100 °С 1063:(100 – 10)·4·1868 = 2,8 л воды. Так как при гашении неизбежны потери тепла, то практически следует брать около 2 л воды на 1 кг обожженной извести. Гашение извести необходимо проводить с одновременным помолом. В готовом известковом молоке остаток на сетке с размером ячейки 0,5 мм не должен превышать 3 %.

Так как при приготовлении динасовой массы необходимое количество воды (влажность) и извести (щелочность) вводится в виде известкового молока, то содержание $Ca(OH)_2$ в 1 л его должно быть вполне определенным. Поэтому известь гасят несколько меньшим количеством воды, чем это требуется по расчету. Щелочность масс для металлургического динаса составляет обычно 1,8–2,3 %, а для коксового 2,2–2,6 %, что соответствует плотности известкового молока 1,20–1,25 г/см³. Необходимую плотность известкового молока устанавливают в коррекционной мешалке, после чего его перекачивают в расходную мешалку. Применение непрерывно действующих мешалок для хранения извести в производстве динаса обязательно для устранения оседания ее частиц после гашения. Лучшими для этой цели являются турбинные и пропеллерные мешалки. При гашении извести в шаровую мельницу вводят также предварительно подготовленные другие минерализаторы и клеящие вещества.

Клеящие добавки. Динасовая масса непластична, и прочность сырца, полученного из нее даже при больших давлениях, низкая. Известь связывает зерна кварцита медленно, и достаточное упрочне-

ние сырца происходит только после его сушки. С целью повышения прочности свежесформованного сырца в массу вводят клеящие органические добавки, выгорающие при обжиге и не оказывающие вредного влияния на свойства готовых изделий. Клеящие добавки обычно являются поверхностно-активными веществами, они способствуют лучшему уплотнению и пропрессовке массы. В качестве такой добавки повсеместно применяется ЛСТ. Клеящие свойства ЛСТ обусловлены присутствием в нем пучка цепочек лигносульфоновых кислот, связанных между собой через сульфогруппы кальция.

При введении в массу 0,5–1,0 % ЛСТ плотностью 1,2 г/см^3 свежесформованному сырцу придается вполне достаточная для его транспонирования прочность. Введение большего количества ЛСТ лишь незначительно повышает прочность сырца и поэтому нецелесообразно. Вообще прочность сырца обусловливается давлением прессования, а добавка ЛСТ повышает в основном прочность углов и ребер изделия.

Влажность динасовой массы. Влажность динасовой массы находится в пределах от 3 до 7 %. Часть влаги содержится в кварцитах, но основное количество ее вводится с известковым молоком. Оптимальная влажность масс зависит от их зернового состава; с ростом содержания мелких фракций в шихте увеличивается количество воды, необходимое для смачивания поверхности зерен, а следовательно, и влажность массы. Верхняя граница влажности определяется склонностью массы к образованию перепрессовочных трещин в сырце при его формовании и также зависит от давления прессования. Влажность массы, спрессованной при относительно небольшом давлении, составляет 5–6 %. При большом давлении прессования (100 МПа) и трамбовании такое содержание влаги в массе вызывает перепрессовку; в этом случае допускается влажность массы 2,8–3,0 %.

Смешение динасовой шихты. Для смешения динасовых масс обычно применяют тяжелые смесительные бегуны марки С-568 с массой катка 3 т или центробежные бегуны-смесители моделей 115, 115М и СМ-842. При смешении в бегунах масса равномерно распределяется и уплотняется, частично происходят измельчение массы и повышение ее пластичности. При обработке массы в смесительных бегунах во вращающуюся чашу засыпают 600–800 кг дозированного порошка кварцита и после 2–3 мин сухого смешения вливают соответствующее количество известкового молока в смеси с другими добавками, продолжая перемешивать массу. Смешение длится 6–8 мин, затем массу разгрузочным механизмом выгружают из чаши в вагонетки или другие устройства, после чего цикл смешения повторяется.

Операции в смесительных бегунах осуществляются автоматически, благодаря чему достигается необходимое постоянство состава и свойств массы. Производительность смесительных бегунов достигает 4–5 т/ч. Для заполнения пресс-форм необходима сыпучая масса. Поэтому после смесительных бегунов массу следует протирать металлическими щетками через соответствующие сита. При этом кажущаяся плотность массы, смешанной в бегунах, снижается с 1,35 до 1,19 г/см^3, но это не влияет на плотность спрессованного сырца.

Прессование и формование динасовых изделий. Динасовые изделия прессуют из полусухих масс. Значение постоянных уравнений прессования $\varepsilon = a - b \lg p$ показывает, что динасовые массы характеризуются меньшей уплотняемостью сравнительно с многошамотными и периклазовыми, так как отношение a/b у них больше, чем у первых, и составляет 5–7. Динас прессуют на прессах под давлением 25–100 МПа. В динасовом производстве широко применяют револьверные прессы, на которых прессуют изделия нормальных размеров и простые фасонные изделия толщиной до 75 и длиной до 330 мм. Лучшие результаты при прессовании нормального динаса получают на прессе фирмы «Лайс». Производительность такого пресса 2000–2100 изделий в час.

На степень прессуемости масс влияет состав минерализующих добавок. С уменьшением содержания в массе известкового молока прессуемость ее ухудшается. Лучшая прессуемость масс наблюдается при введении известково-глинистой добавки (1,5 % CaO + 0,5 % Al_2O_3), средняя – при введении известковой добавки (2 % CaO), худшая – при введении железисто-известковой добавки (1,6 % FeO + 0,4 % CaO). Вылеживание динасовых масс ухудшает их прессуемость. Применение двустороннего прессования повышает кажущуюся плотность сырца и динаса примерно на 1–2 %. Двустороннее давление более эффективно при прессовании мелкозернистых масс.

Точность форм и размеров сырца зависит от состояния пресс-форм и количества массы в них. При малом заполнении форм и невысоком давлении прессования получается рыхлый сырец со слабыми углами и ребрами. При слишком большом заполнении форм сырец получается толще, чем это предусмотрено нормами, и часто имеет перепрессовочные трещины. Степень заполнения форм в прессах зависит от уровня массы в питателе, который с помощью автоматического устройства поддерживается примерно постоянным. Размеры пресс-форм вследствие роста динаса при обжиге принимают на 2,0–3,5 % меньше размеров готовых изделий. Качество прессования контролируют по кажущейся плотности сырца, величина которой для обычного динаса должна быть не ниже 2,25 г/см^3. Для получения сырца кажущейся

плотностью до 2,4 г/см³ применяется метод прессотрамбования изделий на фрикционных прессах.

Число ударов пресса для достижения заданной пористости сырца определяется совокупностью технологических факторов: мощностью пресса, влажностью и зерновым составом массы, временем между заготовкой массы и ее прессотрамбованием. Сырец кажущейся плотностью 2,4 г/см³ получают при 15–40 ударах пресса из масс исходной влажностью 4,0–4,5 % и следующего зернового состава: менее 2,5 % фракции крупнее 3 мм, 8–22 % 3–2 мм, 21–31 % 2–1 мм, 8–14 % 1–0,5 мм, 46–32 % мельче 0,5 мм, 30–42 % мельче 0,09 мм. Производительность 250-т прессов составляет 0,10–0,15 т/ч.

Большим недостатком технологии динаса является то, что сырец сразу после прессования имеет прочность, недостаточную для того, чтобы его можно было укладывать на туннельные печные вагонетки и отправлять в печь. Для придания прочности сырец приходится сушить на полочных вагонетках в специальных сушилах.

Сушка динаса. Физико-химические процессы, происходящие при сушке динасового сырца и обусловливающие увеличение его механической прочности, сводятся к испарению влаги, кристаллизации гидроксида кальция и некоторому его взаимодействию с тончайшими частицами кварца. При нормальной температуре эти процессы протекают крайне медленно. Для быстрого связывания кварцевой массы гидроксидом кальция требуется температура 100–180 °С. Влажность динасового сырца при сушке понижается с 4,0–6,0 до 1,0–1,5 %, предел прочности при сжатии сырца повышается до 3–6 МПа. Хорошо высушенный сырец при ударе стальным молоточком звенит. Большая прочность динасового сырца, не содержащего динасового боя, получается при его сушке в условиях более высоких температур. Коксовый динас, содержащий в больших количествах (до 40 %) бой динасовых изделий, следует сушить осторожно; температура теплоносителя при этом не должна превышать 180 °С, так как при ее превышении переход β-кристобалита, содержащегося в динасовом бое, в α-кристобалит может вызвать образование на сырце посечек и трещин. Рекомендуемая длительность сушки в туннельных сушилах динаса-сырца массой 12 и 18 кг составляет соответственно менее 8 и более 8 ч.

Вследствие незначительной (<0,5 %) усадки динасового сырца при сушке и малых напряжений в нем брак не возникает. Брак в количестве менее 1 % образуется при транспортировании изделий к сушилам. Трещины, иногда обнаруживаемые в высушенном сырце, являются результатом перепрессовки и проявляются только в процессе сушки.

В качестве теплоносителя при сушке целесообразно использовать дымовые газы в смеси с воздухом. В этом случае легко получить сравнительно высокую температуру без применения калориферов. Присутствие в теплоносителе CO_2 способствует укреплению углов и ребер сырца вследствие реакции карбонизации гидроксида кальция.

Обжиг динаса. При обжиге динаса происходят следующие наиболее важные процессы: 1) взаимодействие SiO_2 и CaO с получением силикатов кальция, которые образуют с силикатами оксида железа FeO твердые растворы; 2) расширение динасового сырца в результате полиморфных превращений кремнезема; 3) образование расплава сложного состава, растворение в нем кварца и выпадение из пересыщенного расплава (перекристаллизация) тридимита; 4) изменения механической прочности динаса.

Спекание динаса при обжиге происходит без уплотнения, чаще с разрыхлением и увеличением пористости; динас упрочняется при обжиге благодаря превращениям, протекающим при перекристаллизации, и реакциям кремнезема с минерализаторами. При правильном обжиге в динасе образуется кристаллический сросток тридимита. Последовательность этих процессов примерно такова. Небольшое количество влаги, оставшейся в сырце после сушки, удаляется в интервале 100–200 °С. При 450 °С начинается заметное разложение $Ca(OH)_2$, заканчивающееся при 560 °С. При этом механическая прочность сырца снижается. При 573 °С происходит переход β-кварца в α-кварц. Этот переход, как показала практика, не вызывает в сырце больших внутренних напряжений и не опасен для его прочности.

По данным Куколева, прочность обжигаемого динаса в интервале 600–700 °С вследствие реакции между CaO и SiO_2 с образованием $2CaO{\cdot}SiO_2$ и некоторого количества $3CaO{\cdot}SiO_2$ несколько повышается. В интервале 800–1100 °С при взаимодействии силикатов кальция с тонкозернистым кремнеземом образуется псевдоволластонит α-$CaO{\cdot}SiO_2$; начиная с 1000–1100 °С медленно происходит переход α-кварца в α-кристобалит в соответствии с правилом Оствальда[1]. При этом в изделиях также не возникает больших внутренних напряжений, способных вызвать образование трещин.

При 1100–1350 °С необратимые превращения кварца в модификации с низкой плотностью происходят интенсивнее. В этом интервале

[1] «Покидая какое-нибудь состояние и переходя в более стабильное, наблюдается стремление не к наиболее устойчивому при наличных условиях состоянию, а к наиболее близлежащему, т. е. такому, которое мажет быть достигнуто с наименьшей затратой энергии».

появляется жидкая фаза в динасе, при участии которой в процессе перекристаллизации начинается кристаллизация тридимита; изделия при этом увеличиваются в объеме, прочность их несколько уменьшается. Для предупреждения образования трещин на изделиях скорость подъема температуры в интервале 1100–1350 °С следует снижать.

Обжиг в интервале 1350–1430 °С необходимо вести очень осторожно, так как скорость перерождения кварца и рост обжигаемого динаса в этом интервале значительно увеличиваются. При большой скорости подъема температуры, особенно в окислительной среде, происходит другой механизм перерождения, а именно α-кварц переходит преимущественно в α-кристобалит. Происходит так называемое сухое перерождение динаса; на изделиях при этом появляется много трещин, и прочность их резко снижается. При подъеме температуры с малой скоростью в присутствии минерализаторов и при слабо восстановительной среде в печи «сухого» перерождения не происходит.

Восстановительная атмосфера в печи устраняет возможность местного дожигания топлива в объеме садки, делает его более «мягким» и, переводя оксид железа в FeO, снижает вязкость силикатного расплава и тем самым в большой мере устраняет внутренние напряжения в обжигаемом сырце. Большая скорость подъема температуры выше 1350 °С оказывает отрицательное влияние на равномерность распределения температуры в объеме садки. Выдержка при конечной температуре обжига необходима для завершения перекристаллизации кварцевой массы и выравнивания температур в объеме печи. Она зависит от вида обжигаемых изделий, исходного сырья и типа печи.

Качество обжига динасовых изделий в туннельной печи характеризуют величиной брака, который составляет для изделий нормальных размеров 0,9 %, мартеновского динаса 1,2 %, электродинаса 1,7 %, коксового динаса 11,6 % и динаса для стекловаренных печей 7,4 %. При обжиге в туннельной печи недожога нет. Охлаждение динаса до 400 °С следует проводить в возможно короткий срок, ниже 400 °С и особенно в интервале 300–100 °С медленно, так как при этом происходят быстрые обратимые превращения $\alpha \to \beta$-кристобалита с уменьшением объема на 2,8 % и $\alpha \to \beta \to \gamma$ тридимита с общим уменьшением объема на 1,2 %, поэтому в изделиях возникают значительные внутренние напряжения, вызывающие образование посечек и трещин.

Общие признаки, характеризующие нормальный режим обжига динаса, следующие: 1) слабо восстановительная среда во время подъема температуры, особенно во время выдержки; отсутствие острых языков пламени (местного дожигания топлива в объеме садки); 2) достаточная выдержка при конечной температуре обжига.

Основным видом печи для обжига динаса служит туннельная печь. Для обжига мартеновских и коксовых динасовых изделий массой до 12 кг применяют печи длиной 180 м. Режим обжига в туннельной печи примерно следующий: подогрев до 700 °С 22 ч, подогрев в интервале 700–1000 °С 24 ч, обжиг (1000–1400 °С и выдержка) 31 ч, охлаждение в интервале 1400–300 °С 27 ч, охлаждение в интервале 300–50 °С 25 ч, всего 128 ч. Для обжига крупных фасонных изделий массой до 50 кг для коксовых и стекловаренных печей применяют туннельную печь длиной 243 м.

3.3.5. Свойства динасовых изделий

Химический состав и огнеупорность. Химический состав динасовых изделий зависит от свойств сырья, структуры и количества применяемых минерализаторов. В ответственных динасовых изделиях стремятся получить возможно более высокое содержание SiO_2 путем применения кварцита с содержанием SiO_2 не менее 98 % и общего количества минерализаторов не более 1 %. Средний химический состав динаса, %: SiO_2 92–98,5, Al_2O_3 0,1–2,5, TiO_2 следы – 2,0, Fe_2O_3 0,3–2,5, CaO 0,2–3,0, MgO следы – 0,7, Me_2O следы – 0,4.

Текстура динаса. Открытая пористость и размер пор динаса различных разновидностей приведены в табл. 3.19.

***Таблица 3.19.* Открытая пористость и размер пор динаса различных разновидностей**

Разновидность динаса	Открытая пористость, %	Средний размер пор, мкм
Высокоплотный	8–12	0,5
Коксовый	18–24	12–25
Изделия нормальных размеров	20–25	18–25
Легковесный	45–60	–

Динас характеризуется монодисперсной пористостью. Отдельные виды пор имеют следующие значения: общая пористость 20 %, открытая 19,8 %, закрытая 0,2 %, капиллярная 16,8 %, канальная 12 %, тупиковая 3,2 %. Газопроницаемость *Г* изделий нормальных размеров 0,5–1,25 мкм² в зависимости от пористости *П* и среднего диаметра пор *D* выражается эмпирическим уравнением

$$Г = 3{,}1 D^2 П \cdot 10^{-3},\ м^2. \quad (3.9)$$

Предел прочности при сжатии. Обычный динас в нормальных условиях имеет предел прочности при сжатии не менее 20–30 МПа. Характерной особенностью динаса является то, что при его нагревании до 1300–1400 °С механическая прочность существенно не изменяется. Однако при относительно низких температурах происходит некоторое снижение прочности, обусловленное полиморфизмом тридимита, кристобалита и кварца, но абсолютное минимальное значение ее в службе достаточно высокое и тем выше, чем больше прочность динаса при комнатной температуре. Прочность условно мономинерального динаса как тридимитового, так и кристобалитового при нагревании до 1000 °С почти не изменяется. Поэтому для повышения стойкости динаса при высоких температурах в службе его следует изготовлять преимущественно (на 70–80 %) тридимитовым или кристобалитовым. Предел прочности при сжатии p динаса связан (рис. 3.33) с его пористостью $П$ линейной зависимостью:

$$p = Q - qП, \qquad (3.10)$$

где Q и q – постоянные.

Зависимость предела прочности при сжатии коксового и мартеновского динаса от температуры показана на рис. 3.34.

Температура деформации под нагрузкой и ползучесть. Динасовые изделия характеризуются высокой температурой начала деформации под нагрузкой, и в этом их большое преимущество перед многими другими огнеупорами. Вследствие малой скорости увеличения количества расплава при нагревании и присутствия в динасе сростка кристаллов тридимита температура разрушения динаса под нагрузкой практически лишь незначительно отличается от температуры плавления тридимита (1670 °С). Кристаллический сросток в динасе плохо растворяется в жидкой фазе и при ограниченном ее количестве сохраняется до начала плавления тридимита. Начало деформации динаса под нагрузкой 0,2 МПа происходит при 1650–1670 °С. Присутствие в динасе непереорожденного кварца снижает температуру начала деформации. Динас отличается от всех массовых огнеупоров наименьшей ползучестью.

Постоянство объема при изменении температуры. Динас при нагревании расширяется неравномерно. При 180–270 °С происходит большое скачкообразное расширение вследствие перехода β-кристобалита в α-кристобалит, при 117 и 163 °С расширение связано с превращением γ-тридимита в β-, а затем в α-тридимит. Общая величина расширения динаса зависит от степени перерождения кварца и содер-

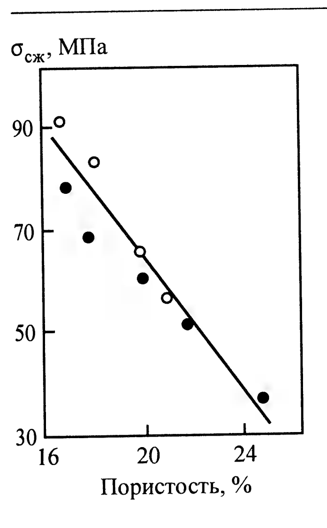


Рис. 3.33. Зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ динаса с высокой (•) и низкой плотностью (○)

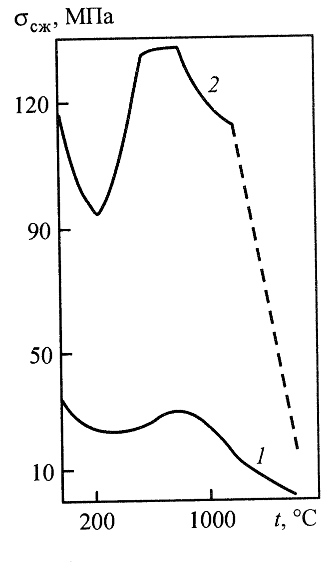


Рис. 3.34. Зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ динаса от температуры t:

1 – коксовый динас; 2 – мартеновский высококремнеземистый

жания тридимита и кристобалита; тридимитовый динас дает меньшее расширение, чем кристобалитовый, соответственно 0,8 и 1,1 %. В интервале от 300 до 500 °С объем увеличивается только вследствие термического расширения и не превышает 0,2 %. В интервале 500–600 °С в зависимости от количества непереорожденного кварца наблюдается быстропротекающее расширение вследствие превращения β-кварца в α-кварц. В интервале 600–1300 °С динас изменяет свой объем весьма незначительно, примерно на 0,2 %. При нагревании выше 1300 °С, особенно выше 1400 °С, динас может сильно увеличиваться в объеме, если содержит непереорожденный кварц, который начинает переходить в тридимит и кристобалит; расширение может достигать 0,2–0,5 % и носит необратимый характер. Суммарное (обратимое и необратимое) расширение динаса при нагревании до 1450 °С в зависимости от степени перерождения (плотности) составляет 1,4–2,0 %.

При охлаждении в интервале 1450–250 °С объем динаса незначительно уменьшается, а от 250 до 50 °С происходит существенное уменьшение объема вследствие кристобалитового эффекта: α-кристо-

балит → β-кристобалит. Характерной особенностью динаса является то, что его расширение при нагревании до 600–700 °С составляет не менее 80 % общего расширения при нагревании до 1700 °С. Температурный коэффициент линейного расширения динаса в интервале 20–1200 °С составляет $12{,}82 \cdot 10^{-6}$ °С$^{-1}$.

Термостойкость. Термостойкость динасовых изделий, определяемая при нагревании до 1300 °С с последующим охлаждением в воде, не превышает 1–2 теплосмен. Это обусловливается кристобалитовым эффектом, происходящим в интервале 180–270 °С. При колебаниях температуры в других интервалах, например выше 300 и особенно выше 600 °С, термостойкость динаса вследствие малого расширения исключительно высока.

Теплопроводность. Теплопроводность динаса пористостью около 20 % в зависимости от состава при температуре на горячей стороне 800 °С колеблется в пределах 1,75–2,2 Вт/(м·К). С ростом температуры и уменьшением пористости теплопроводность повышается.

Шлакоустойчивость. Оксиды железа, кальция и других металлов взаимодействуют с кремнеземом динаса и образуют сложные и менее огнеупорные, чем сам динас, силикаты. С увеличением плотности динаса его шлакоустойчивость возрастает. Проникновение шлака в огнеупор резко снижается с увеличением вязкости расплава и уменьшением размеров пор.

3.3.6. Специальные виды обожженных динасовых изделий

К специальным видам динасовых обожженных изделий относятся динасохромитовые, маложелезистые динасовые, динасоцирконовые, динасокарбидкремниевые, динасокордиеритовые, динасовые легковесные и другие, которые получают путем введения соответствующих минеральных добавок с целью улучшения требуемых свойств (шлакоустойчивости, теплопроводности, термостойкости и др.). Свойства некоторых специальных динасовых изделий приведены в табл. 3.20.

Изделия изготавливают по режиму производства динасовых изделий. Как правило, специальные добавки вводят в тонкодисперсном состоянии в количестве примерно 30 % в процессе подготовки тонкомолотой фракции шихты динасовых изделий.

***Таблица 3.20.* Свойства некоторых специальных динасовых огнеупоров**

Показатели	Динасохромитовые	Динасоцирконовые	Легковесные динасовые	Динасокарбидкремниевые
Открытая пористость, %	17,5	24,1	50÷55	20,2
Кажущаяся плотность, г/см^3	2,07	2,80	2,35÷2,37	Не опр.
Истинная плотность, г/см^3	2,53	3,69	Не определяли	
Предел прочности при сжатии, МПа	38,0	63	4–8	24
Огнеупорность, °С	1690	Не опр.	>1680	Не опр.
Температура начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1580–1630	1730–1780	1620–1640	1580–1600
Газопроницаемость, мкм^2	0,5	Не определяли		
Теплопроводность, Вт/(м·К)	1,86	1,8–1,9	0,69	1,60

3.3.7. Огнеупоры на основе кварцевого стекла

Технологический процесс производства огнеупоров из кварцевого стекла включает плавку кварцевого стекла, дробление и помол, получение высококонцентрированного шликера и его стабилизацию, формование изделий, сушку и термообработку. Как огнеупор кварцевое стекло обладает уникальными свойствами: его температурный коэффициент линейного расширения α в интервале 20–125°С равен $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ °С, что на 1–2 порядка меньше, чем у огнеупорных оксидов и их соединений (кроме кордиерита). Модуль упругости кварцевого стекла составляет 74 ГПа, тогда как у огнеупорных оксидов и их соединений он меньше в 2–5 раз. Теплопроводность увеличивается от 1,66 при 200 °С до 4,56 Вт/(м·К) при 1000 °С.

Кварцевое стекло по структуре является одной из разновидностей некристаллического (стекловидного) кремнезема. Согласно модели Захариасена, кварцевое стекло представляет собой трехмерную, непрерывную, неупорядоченную сетку тетраэдров SiO_4, в которой отсутствует дальний порядок. По гипотезе Лебедева, в структуре кварцевого стекла имеются упорядоченные области – кристаллиты размерами $1{,}5 \cdot 10^{-7} \times 2{,}0 \cdot 10^{-7}$ см. В современной интерпретации кристаллит представляют как флуктуационную область наибольшей упорядоченности в непрерывной беспорядочной сетке стекла.

Плавка кварцевого стекла. Кварцевое стекло в расплавленном состоянии является высоковязким расплавом, которое в интервале 2000–2500 °С имеет значения, приведенные ниже:

Температура, °С	1450	1720	1880	2000	2500*
Вязкость, Па·с	$9{,}7\cdot10^{8}$	$2{,}9\cdot10^{5}$	$1{,}5\cdot10^{4}$	$2{,}8\cdot10^{3}$	$1\cdot10^{2}$

* По Прянишникову.

Высокая вязкость кремнезема и его повышенная летучесть не позволяют получать изделия методом литья.

Различают два вида кварцевого стекла – прозрачное и непрозрачное. Сырьем для производства прозрачного кварцевого стекла является горный хрусталь, высококачественные обогащенные кварциты или синтетический SiO_2. Содержание SiO_2 в исходном сырье составляет 99,96–99,98 %. Непрозрачное кварцевое стекло изготавливают из высококачественных песков, прошедших обогащение, в результате чего из них удаляется значительное количество железосодержащих примесей, полевого шпата, глины и др. Содержание SiO_2 в обогащенном песке должно составлять 99,6–99,7 %. Непрозрачность кварцевому стеклу придают многочисленные мелкие поры и углерод, перешедший из электродов.

Наплавление заготовок (блока) из непрозрачного кварцевого стекла осуществляют в электрических печах сопротивления с графитовыми или угольными электродами или в плазменном реакторе. В печах сопротивления типа ПС-75 наплавляются большие массы стекла в виде блока размерами 1×1,3×0,4 м. При скорости наплавления 0,08 м/ч блок таких размеров получают за 17 ч, при этом удельный расход электроэнергии составляет 5,4 МДж/кг.

В ОАО «Динур» плавку кварцевого стекла ведут в плазменных реакторах типа ПР-400, конструкция которого показана на рис. 3.35. Плавильная камера из нержавеющей стали имеет диаметр 278 и высоту 483 мм, а также необходимую конусность для свободного выхода наплавленного слитка. Подвод электроэнергии в рабочее пространство печи обеспечивается с помощью двух графитовых электродов, расположенных под углом 36° друг к другу. Нижние концы электродов располагаются на расстоянии 40–50 мм в рабочем состоянии. Кварцевый песок для плавки поступает при помощи вибропитателя последовательными порциями. Полное проплавление материала происходит в поверхностном слое блока. Блок вытягивается вниз со скоростью его наплавления с помощью механизма вытягивания блока. Масса наплавленного блока составляет 400–450 кг, удельный расход

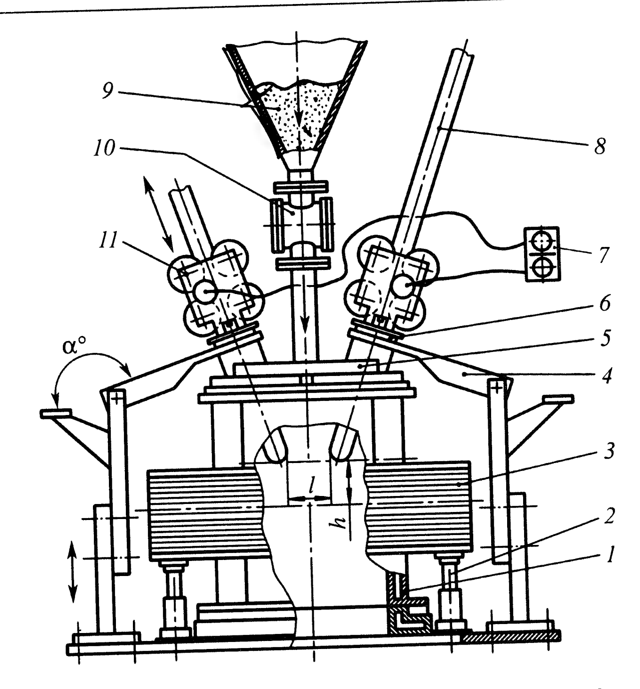


Рис. 3.35. Схема плазменного реактора ПР-400:

1 – продольные электроизоляционные секции; *2* – регулировочный винт; *3* – магнитная система; *4* – кронштейн; *5* – крышка; *6* – втулка для охлаждения электродов; *7* – блок управления; *8* – стержневые электроды; *9* – бункер; *10* – барабанный питатель; *11* – механизм подачи электродов

электроэнергии 7,9–9,0 МДж/кг. Наплавленный блок непрозрачного кварцевого стекла после охлаждения тщательно очищают от недоплава и кварцевой корки и подвергают дроблению с помощью пневмоили гидромолота, щековой и роторной дробилок. По химическому составу дробленое и измельченное кварцевое стекло должно содержать более 99,0 % SiO_2 и менее 0,1 % Fe_2O_3. Технические данные плазменной печи ПР-400 приведены ниже:

Установленная мощность, кВ·А	630
Число фаз и вторичное линейное напряжение, В	3×520
Номинальный линейный ток, А	700
Размеры дуговой камеры, мм	260×290
Ток плазменного реактора	Постоянный
Число электродов	2

Диаметр графитовых электродов, мм	50
Напряжение на электродах, В	700
Ток дуги, А	850
Расход охлаждающей воды, м³/ч	10

Технология изделий из кварцевого стекла. Из кварцевого стекла получают широкий ассортимент огнеупорных изделий специального назначения, например стаканов «под уровень», применяемых при непрерывном литье стали. Основное преимущество огнеупоров из кварцевого стекла – исключительно высокая термостойкость. Температура длительной службы изделий из кварцевого стекла, однако, невысока (1200–1300 °С); кратковременно (несколько часов) изделия служат при 1600–1700 °С.

Кварцевое стекло, как и любое некристаллическое тело, термически неустойчиво, поскольку его свободная энергия больше свободной энергии любой кристаллической формы кремнезема. Кристаллизация кварцевого стекла протекает с заметной скоростью при температурах выше 1000 °С. Образование кристобалита в изделиях из кварцевого стекла вызывает снижение их прочности и увеличение пористости вследствие скачкообразного изменения объема в интервале $\alpha \rightarrow \beta$-перехода кристобалита, величина которого составляет примерно 4 %. Преимущественная кристаллизация наблюдается с поверхности изделий в связи с активирующим действием кислорода на процесс кристаллизации, в то время как кристаллизация этого же стекла в среде азота или высоком вакууме вплоть до 1500 °С отсутствует. На кристаллизацию влияют также пары воды, которые ускоряют рост кристаллов кристобалита. Введение в кварцевое стекло различных добавок увеличивает кристаллизационную способность (рис. 3.36) вследствие образования легкоплавких расплавов, ускоряющих процесс кристаллизации.

Изделия из кварцевого стекла готовят шликерным литьем, центробежным формованием и другими способами, а также из высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла. При одностадийном методе получения высококонцентрированной кварцевой суспензии измельченное кварцевое стекло с размером частиц 12 мм подвергают помолу в шаровых мельницах периодического действия в водной среде. Объем мельницы составляет около 3,2 м³. Ее обычно футеруют керамической плиткой или резиной, а в качестве мелющих тел используют плотноспеченные (до нулевой пористости) уралитовые, ультрафарфоровые или корундовые шары, обладающие пределом прочности при сжатии примерно 1500 МПа.

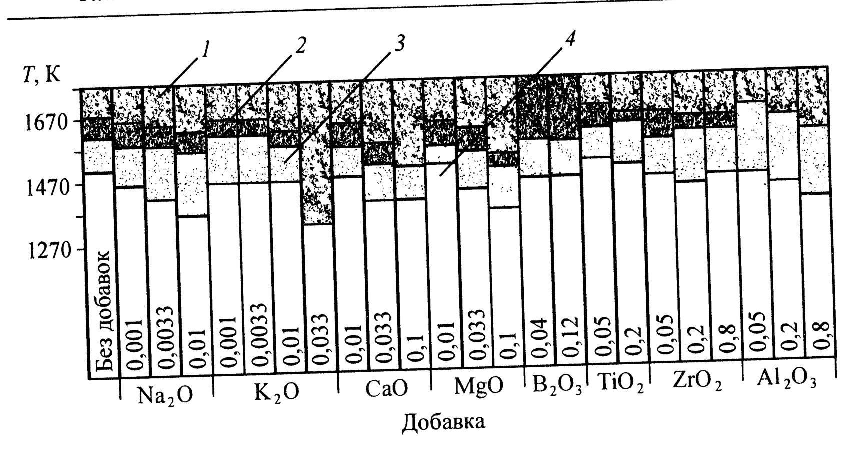


Рис. 3.36. Влияние добавок оксидов на кристаллизационную способность непрозрачного кварцевого стекла:

1 – кристаллическая корка толщиной более 1 мм; *2* – кристаллический слой толщиной от 0,1 до 1,0 мм; *3* – кристаллическая пленка, незаметная в изломе; *4* – не кристаллизуется; цифры в прямоугольниках – количество добавки, %

В процессе измельчения кварцевого стекла температура суспензии повышается и на конечной стадии помола достигает 75 °С. Рост температуры интенсифицирует процесс измельчения прежде всего за счет снижения вязкости суспензии и ухудшения ее дилатантных свойств. Соотношение шары:материал:вода составляет примерно 2:1:0,1. Плотность готового шликера 1,8–1,9 г/см³, pH = 7,0÷8,4. После помола шликер отделяют от мелющих тел и подвергают стабилизации в течение 1–4 сут в специальной мешалке. В процессе стабилизации вязкость шликера уменьшается в 5–10 раз. При более тонком измельчении pH шликера изменяется от 6–7 до 4–5. В ходе измельчения на поверхности частиц кварцевого стекла образуется кремниевая кислота. Растворение плавленого кварца в процессе мокрого измельчения увеличивается при росте температуры с 20 до 75°С примерно в 3 раза.

Выбор способа формования определяется конфигурацией и размерами изделий. Методом центробежного литья в металлические формы изготавливают изделия, имеющие форму тел вращения: погружаемые стаканы для МНЛЗ, защитные трубы и др. Для этого стабилизированный шликер заливают в подготовленную металлическую форму, плотно закрывают крышкой и устанавливают на станок. Режим формования зависит от формы и толщины стенок изделий и свойств шликера.

Длительность формования изделий колеблется от 15 до 30 мин при частоте вращения формы от 7 до 25 $с^{-1}$. По окончании формования металлическую форму с изделиями укладывают на наклонную поверхность, открывают крышки, сливают остатки центрифугата, а затем устанавливают форму с изделием в вертикальное положение для подсушки. Сушку производят теплым воздухом с температурой 20–40 °С до усадки изделия, после чего осторожно извлекают его из формы. Изделия сушат в условиях цеха до 10–12 ч, а затем направляют на окончательную сушку в специальные сушила, постепенно поднимая температуру до 120 °С, общая длительность сушки составляет 4–5 ч и определяется массой изделия. Конечная влажность изделия не более 1–1,5 %.

Формование изделий литьем в гипсовые формы в зависимости от толщины стенок осуществляют двумя методами: сливным для отливок с толщиной стенок не более 15 мм и наливным для толстостенных или сплошных отливок. Поскольку шликер склонен к расслаиванию, каждые 10–20 мин отбирают из прибыльной надставки осветленный верхний слой и доливают свежий шликер. При влажности шликера 20 % продолжительность набора стакана составляет 10 ч. Кроме литья применяют электрофоретический способ, заключающийся в осаждении твердого материала из суспензии на формующий электрод под действием постоянного электрического поля (электрофорез), и метод вибролитья из масс влажностью при соотношении 60:90 и 40:10 соответственно (считая на сухую массу).

Обжигают изделия в печах периодического действия с выдвижным подом, работающих на природном газе. При обжиге изделий из кварцевого стекла приходиться искать компромиссное решение. С одной стороны, температура обжига должна быть достаточно высокой, чтобы снимались возникшие при формовании напряжения и достигалось определенное упрочение изделия вследствие спекания. С другой стороны, температура и длительность обжига должны быть не слишком большими, так как в противном случае будет образовываться слишком много кристобалита. Кроме того, из-за малой теплопроводности кварцевого материала рекомендуют поддерживать нижнюю предельную продолжительность обжига, чтобы при различной толщине стенок изделий в процессе обжига в них устанавливалась равномерная температура. Исходя из этого обжиг ведут при 1100–1200 °С; выше 1250 °С ускоряется процесс кристобалитизации изделий. Скорость подъема температуры определяется габаритами обжигаемых изделий и находится в пределах 100–300 °С/ч. При более низких скоростях нагрева увеличивается количество образующегося кристобалита.

Изделия из кварцевого стекла могут быть изготовлены также по керамобетонной технологии, сущность которой заключается в том, что в предварительно подготовленный высококонцентрированный шликер вводят зернистый заполнитель из кварцевого стекла. Зерновой состав заполнителя 0,3–4,0 мм. Соотношение заполнитель: шликер зависит от формы, размера и назначения изделий, а также от последующего метода формования.

Изделия из кварцевого стекла, полученные по вышеописанным технологиям, имеют характеристики, приведенные ниже:

Химический состав, мас. %:	
SiO_2, более	99,0
Al_2O_3, не более	0,05
(Na_2O + K_2O), не более	0,1
Кажущаяся плотность, г/см^3	1,8–1,9
Открытая пористость, %	10–20
Температурный коэффициент линейного расширения, $10^{-6}K^{-1}$	0,54
Минеральный состав, %, менее:	
кварц	0,5
кристобалит	0,5
Предел прочности, МПа:	
при изгибе	18–20
при сжатии	До 60
Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены	50–52

3.4. Магнезиальные огнеупоры

3.4.1. Периклазовые огнеупоры

Определение. Периклазовыми (магнезитовыми) называют огнеупоры, содержащие не менее 85 % оксида магния. Огнеупорной основой периклазовых материалов служит периклаз. Главные примеси (CaO, SiO_2, Fe_2O_3), содержащиеся в сырье, связаны в монтичеллит, форстерит и магнезиоферрит, из которых первые два образуют твердый раствор и являются по отношению к периклазу связующим минералом. Последний распылен во всей массе кристаллов периклаза и образует с ним при высоких температурах твердый раствор и влияет на природу периклазовых изделий, поскольку изменяет состав и свойства основной фазы – кристаллов периклаза.

Периклазовые огнеупорные материалы делят на штучные изделия и порошки. Главный вид штучных – это простые изделия, использу-

емые для кладки разных печей, футеровка которых контактирует с расплавами металлов и основных шлаков. Периклазовые порошки служат материалом для устройства подин металлургических печей и торкретирования, а также сырьем для производства периклазосодержащих изделий.

Сырье для производства периклазовых огнеупоров. Сырьем для производства периклазовых огнеупоров служит горная порода магнезит, а также морская вода, из которой химической и термической переработкой получают оксид магния. Морскую воду используют в тех случаях, когда нет достаточных запасов магнезита[1]. В России в качестве основного сырья для производства периклазовых огнеупоров применяют природный магнезит.

Магнезит (горная порода) состоит исключительно из кристаллического минерала – магнезита $MgCO_3$. Чистый минерал магнезит содержит 47,6 % MgO и 52,4 % CO_2. Цвет магнезита белый с сероватым или желтоватым оттенком, иногда снежно-белый, блеск стеклянный; твердость по шкале Мооса 4,0–4,5, истинная плотность 2,9–3,1 г/см^3, распространен чаще в виде крупнозернистых агрегатов. Магнезит образует непрерывный ряд твердых растворов с сидеритом $MgFe(CO_3)_2$. При содержании в магнезите более 30 % сидерита минерал называют брейнеритом. С кальцитом $CaCO_3$ магнезит образует двойное соединение – доломит $CaCO_3{\cdot}MgCO_3$.

Кристаллический магнезит представляет собой продукт изменения известняков или доломитов, полученный при воздействии на них растворов, содержащих двууглекислый магний:

$$\underset{\text{Известняк}}{CaCO_3} + \underset{\text{Раствор}}{Mg(HCO_3)_2} \rightarrow \underset{\text{Осадок}}{MgCO_3} + \underset{\text{Раствор}}{Ca(HCO_3)_2},$$

$$\underset{\text{Доломит}}{CaMg(CO_3)_2} + \underset{\text{Раствор}}{Mg(HCO_3)_2} \rightarrow \underset{\text{Осадок}}{2MgCO_3} + \underset{\text{Раствор}}{Ca(HCO_3)_2}.$$

Кроме кристаллических, известны аморфные магнезиты, представляющие собой продукты разрушения гидросиликатов магния, например змеевика или форстерита, при воздействии на них воды и углекислоты:

$$\underset{\text{Змеевик}}{H_4Mg_3Si_2O_9} + 2H_2O + 3CO_2 \rightarrow 3MgCO_3 + 2SiO_2 + 4H_2O,$$

$$\underset{\text{Форстерит}}{Mg_2SiO_4} + H_2O + 2CO_2 \rightarrow 2MgCO_3 + SiO_2 + H_2O.$$

[1] В США, Англии, Японии и в некоторых других странах, где нет крупных залежей магнезита, оксид магния получают из морской воды.

К аморфным относятся магнезиты Халиловского месторождения. Месторождения магнезита распространены значительно реже, чем известняка и доломита. Многие высокоразвитые в промышленном отношении страны не имеют месторождений магнезита. В России имеются большие запасы высококачественного магнезита: Саткинское (Карагайское) в Челябинской области, Тальское в Красноярском крае, Савинское в Иркутской области. Химический состав магнезитов приведен в табл. 3.21.

В морской воде (океанической) содержится 2–3 г/л MgO. Для его извлечения морскую воду обрабатывают обожженным гашеным доломитом или известью (доломитовое или известковое молоко). Реакция осаждения идет по уравнению $MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2$.

Таблица 3.21. **Химический состав магнезитов, %**

Месторождение	MgO	CaO	$FeO + Al_2O_3$	SiO_2	$\Delta m_{прк}$ и другие примеси
Саткинское	45,0–47,5	0,2–2,0	1,3–3,5	0,5–2,5	49,5–52,0
Тальское	~ 46,20	~ 1,21	~ 0,95	~ 0,60	~ 50,20
Савинское	45,2–46,4	0,42–0,88	1,42–1,58	0,96–3,88	52,0–48,0

Осажденный $Mg(OH)_2$ фильтруют на вакуум-фильтрах, пасту обжигают во вращающихся печах или предварительно подвергают химическому обогащению. В высококачественном магнезите, используемом для изготовления металлургического порошка, после обжига должно содержаться <2–3 % SiO_2 и более 85 % MgO порошка, для изготовления изделий – более 91 % MgO; допустимо суммарное содержание SiO_2 и Fe_2O_3 менее 5 %.

Главные примеси в кристаллическом магнезите – доломит, кальцит, диабаз[1] и кварц, в аморфном – змеевик и кварц. Особенно вредны в сырье примеси минералов, содержащих оксид кальция и кремнезем. Оксид кальция после обжига присутствует в свободном виде или при наличии кремнезема в форме легкоплавкого монтичеллита $CaO{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$ и очень редко как двухкальциевый силикат $2CaO{\cdot}SiO_2$. Небольшое содержание кремнезема образует в магнезитовых изделиях форстеритовую связку, которая повышает температуру деформации под нагрузкой. При большом содержании SiO_2 и при отношении $CaO:SiO_2 \le 2$ образуются легкоплавкие соединения – монтичеллит и мервинит и

[1] Химический состав диабаза см. в главе 1. Обогащение природных магнезитов.

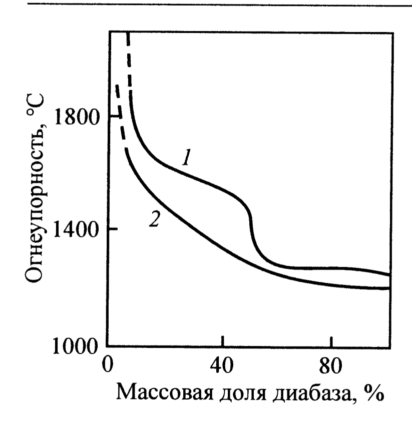


Рис. 3.37. Влияние добавки диабаза на огнеупорность магнезита (*1*) и доломита (*2*)

увеличивается возможность образования форстерита. Диабаз оказывает (рис. 3.37) особенно отрицательное влияние на огнеупорность периклазовых материалов. Примесь Fe_2O_3 вредна, поскольку она снижает огнеупорность магнезита. Оксиды железа с оксидом кальция образуют легкоплавкие соединения; Fe_2O_3, связанный в магнезитоферрит, образующий при температуре выше 1000 °С твердый раствор с периклазом, улучшает спекание изделий.

В Саткинском месторождении магнезита доломиты залегают в виде незакономерно расположенных линз и прослоек; диабаз сосредоточен в почти вертикально расположенных дайках, в основном по периферии магнезитовой залежи.

Физико-химические основы производства периклазовых изделий. При 400 °С магнезит начинает разлагаться по уравнению $MgCO_3 = MgO + CO_2 - 1210$ кДж/кг, превращаясь в оксид магния в виде периклаза; быстрое разложение наступает при 640 °С (рис. 3.38).

Скорость разложения природного магнезита зависит не только от температуры, но и от характера примесей, строения и плотности вещества. При обжиге чистого углекислого магния из 1 т $MgCO_3$ получают 476 кг оксида магния, что соответствует расходному коэффициенту 1000:476 = 2,1 т. Практически расходный коэффициент из-за производственных потерь, особенно из-за уноса пыли, значительно выше и составляет на 1 т обожженного продукта 2,5–2,8 т.

В зависимости от температуры в процессе обжига магнезита

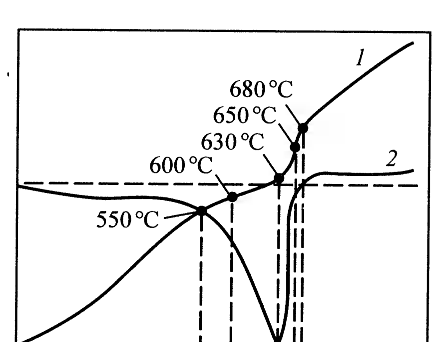


Рис. 3.38. Кривые дифференциальнотермического анализа углекислого магния:

1 – кривая температуры нагрева образца; *2* – кривая дифференциальной температуры

получают два вида продукта: при 800–1000 °С – каустический магнезит, при 1500–1700 °С – спеченный периклаз. Каустический магнезит при обычной температуре взаимодействует с водой (гидратируется) по реакции $MgO + H_2O = Mg(OH)_2 + 410$ кДж/кг. Объем получающегося гидроксида примерно в 1,97 раза больше исходного, поэтому нельзя применять каустический магнезит в качестве основного компонента шихты для производства периклазовых изделий. Гидроксид $Mg(OH)_2$ имеет две формы: стабильную и метастабильную. Метастабильная форма представляет собой гель, который с течением времени кристаллизуется в виде базальных пластинок в гексагональной системе в форме брусита с параметрами кристаллической решетки $a = 0{,}3125$ нм и $c = 0{,}475$ нм, твердость брусита по шкале Мооса 2,5; истинная плотность 2,39 г/см^3. Каустический магнезит при затворении водными растворами солей ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $MgSO_4$ и др.) твердеет, образуя прочные камни. В связи с этим его применяют в производстве безобжиговых изделий и огнеупорных бетонов. При затворении каустического магнезита водным раствором $MgCl_2$ образуется комплексный гидрооксихлорид магния:

$$5MgO + MgCl_2 + 12H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O,$$

который медленно превращается в $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O$ и $Mg(OH)_2$. Поэтому в затвердевшем каустическом магнезите установлено присутствие как гидрооксихлоридов магния, так и гидроксида магния. Соединение $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O$ кристаллизуется в виде игл или волокон, которые придают изделиям повышенную прочность. При использовании для затворения каустического магнезита водного раствора $MgSO_4$ образуется комплексное соединение $MgSO_4 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$, которое выше 320 К превращается в $MgSO_4 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$. С повышением температуры обжига способность периклаза к гидратации уменьшается и при нагревании до 1600–1650 °С получают «намертво» обожженный периклаз. Однако следует иметь в виду, что и этот периклаз при 60–80 °С, как и каустический, гидратируется и при затворении его растворами указанных солей схватывается, поэтому тонкомолотый порошок обожженного периклаза называют периклазовым цементом.

Различная гидратируемость периклаза в зависимости от температуры обжига магнезита объясняется неодинаковым размером кристаллов и разной степенью их дефектности. Несмотря на различную плотность продуктов, получаемых при обжиге магнезита в условиях разной температуры, оксид магния кристаллизуется во всех случаях одинаково в кубической форме. Если принять для периклаза $a = 0{,}42$ нм, то его рентгеновская плотность равна 3,596 г/см^3. Кажущаяся плот-

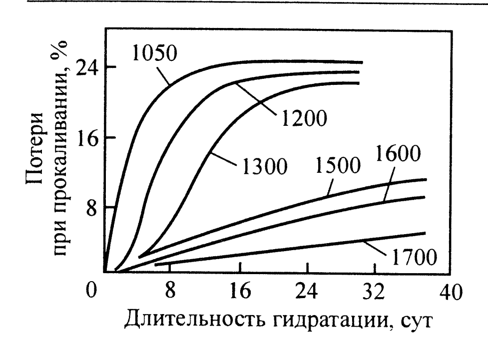


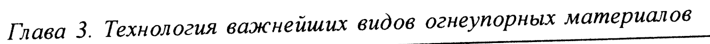
Рис. 3.39. Гидратация периклаза в зависимости от температуры обжига магнезита (указана на кривых, °C). Влажность 25 %, температура среды 20 °C

ность спеченного периклаза в зависимости от содержания в нем примесей составляет 3,56–3,65 г/см³. Гидроксид магния первоначально выпадает в коллоидном виде и поэтому придает массе некоторую пластичность, затем он кристаллизуется в виде минерала брусита (рис. 3.39). Гидратация периклаза (вылеживание) имеет технологическое значение и зависит не только от длительности гидратации и температуры, но и от размера частиц. Поэтому гидратацию проводят отдельно по фракциям в специальных бункерах, устанавливая опытным путем для каждой фракции необходимые время и температуру. При вылеживании равномерность гидратации массы обычно не достигается. Гидратацию можно не делать, если в массе нет свободной извести.

Приводимые ниже диаграммы состояния MgO с другими оксидами позволяют в первом приближении решать вопросы о минеральном составе периклазовых изделий. Оксид магния образует непрерывный ряд твердых растворов с оксидом железа FeO (рис. 3.40). Температура плавления твердого раствора остается высокой даже при содержании в нем 50 % FeO. В окислительной атмосфере MgO и Fe_2O_3 образуют магнезиоферрит $MgO{\cdot}Fe_2O_3$. Периклаз и магнезиоферрит при высоких температурах взаимно растворимы. С понижением температуры растворимость уменьшается (рис. 3.41). Добавка оксида железа к оксиду магния в этом случае ускоряет спекание и рекристаллизацию периклаза. Из диаграмм, показанных на рис. 3.40 и 3.41, становится понятным, почему оксид магния оказывается столь стойким против действия расплавов оксидов железа.

В системе $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ (рис. 3.42) наиболее легкоплавкая эвтектика, содержащая 20,3 % MgO, 18,3 % Al_2O_3, 61,4 % SiO_2, плавится при 1355 °C; инконгруэнтное плавление кордиерита $2MgO{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$ происходит при 1425 °C, поэтому периклазовые изделия при высоких температурах не могут работать в контакте с алюмосиликатными, в том числе и шамотными огнеупорами.

В системе $MgO–CaO–SiO_2$ (рис. 3.43) наиболее легкоплавкая эвтектика состава 8,0 % MgO, 61,4 % SiO_2, 30,6 % CaO плавится при 1320 °C.



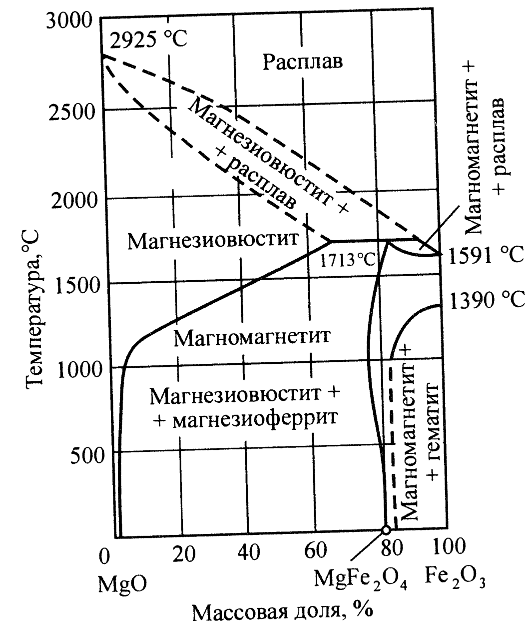



Рис. 3.41. Диаграмма состояния системы $MgO–Fe_2O_3$

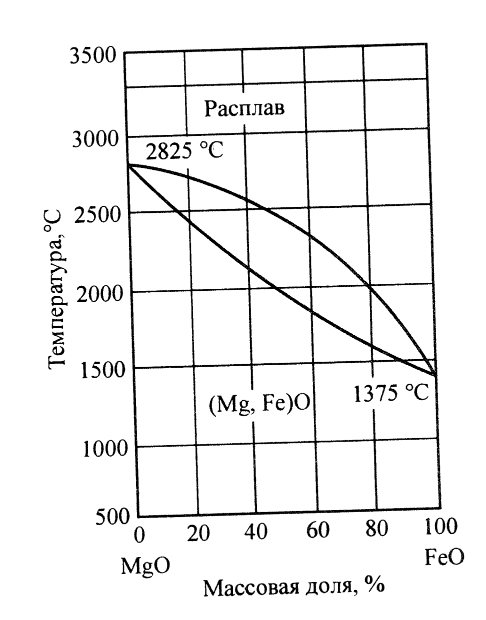


Рис. 3.40. Диаграмма состояния системы MgO–FeO

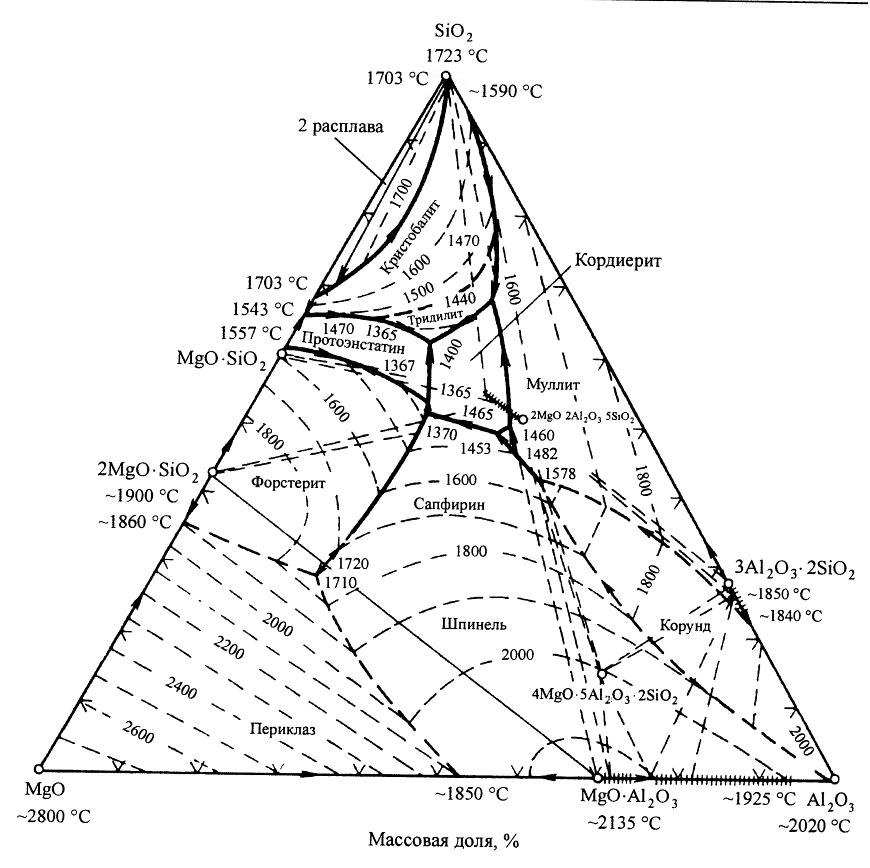


Рис. 3.42. Диаграмма состояния системы $MgO–Al_2O_3–SiO_2$

В этой системе имеются четыре тройных соединения: диопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, монтичеллит $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, мервинит $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ и окерманит $2CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$. Эти соединения неогнеупорны, чем объясняется резко отрицательное влияние на качество периклазовых изделий одновременного присутствия оксидов кальция и кремнезема.

Периклазовые изделия изготовляют, как правило, из сравнительно тонкозернистых масс, а вязкость образующихся при обжиге расплавов значительно меньше, чем в шамотных или динасовых огнеупорах. Можно допустить, что при обжиге химические реакции протекают до конца, и достигается полное фазовое равновесие. Ниже приведены

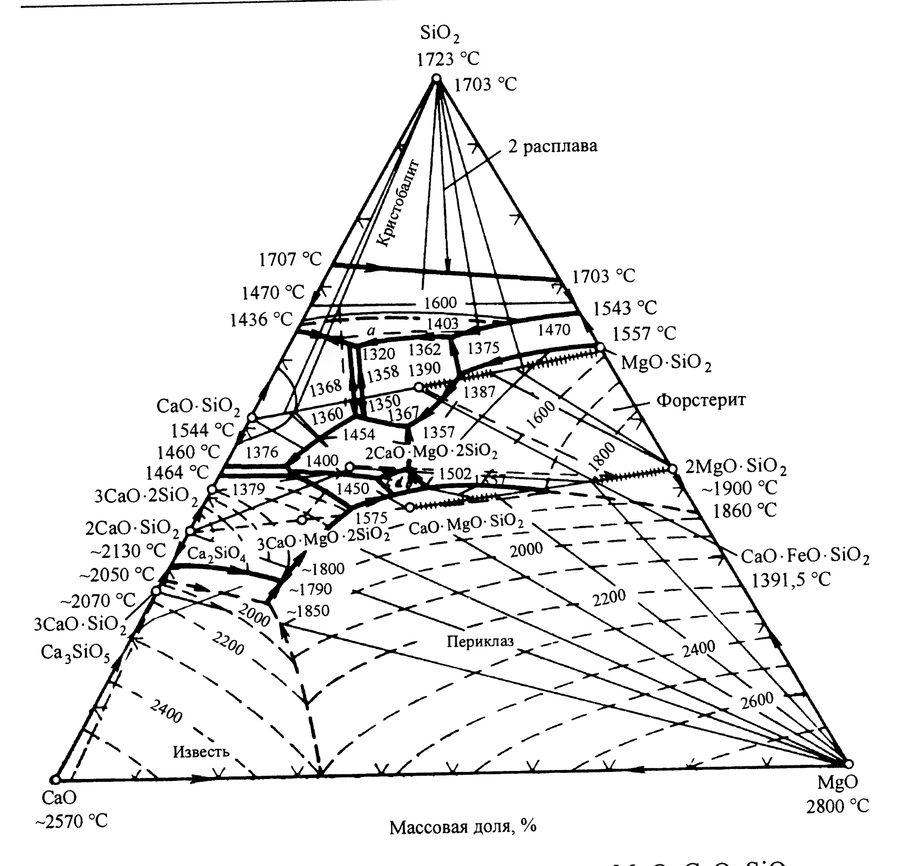


Рис. 3.43. Диаграмма состояния системы $MgO–CaO–SiO_2$

данные о влиянии фазового состава на свойства периклазовых изделий, полученных в обжиге при 1600 °C.

Химический состав периклазовых огнеупоров характеризуется содержанием оксидов MgO, CaO, SiO_2 и Fe_2O_3, поэтому его фазовый состав описывается четырехкомпонентной диаграммой состояния $MgO–CaO–Fe_2O_3–SiO_2$ (рис. 3.44). В разных ее составах в равновесии с периклазом могут находиться следующие соединения: оксид кальция (известь) CaO, трехкальциевый силикат $3CaO \cdot SiO_2$, двухкальциевый силикат $2CaO \cdot SiO_2$, мервинит $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, монтичеллит $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, форстерит $2MgO \cdot SiO_2$, магнезиоферрит $MgO \cdot Fe_2O_3$, двухкальциевый феррит $2CaO \cdot Fe_2O_3$. Растворимость монтичеллита

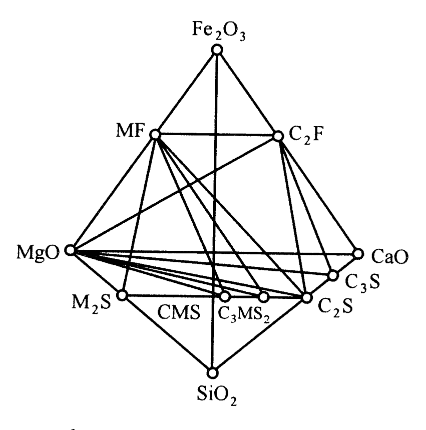


Рис. 3.44. Диаграмма состояния системы $MgO–CaO–Fe_2O_3–SiO_2$

в форстерите, как следует из диаграммы форстерит–монтичеллит ($2MgO{\cdot}SiO_2–CaO{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$), составляет 9 % при температуре 1495 °С; 4 % – при 1700 °С. Поэтому в готовом порошке и изделиях, отвечающих составу саткинского магнезита, самостоятельные фазы монтичеллита и форстерита отсутствуют, а присутствует монтичеллит-форстеритовая связка. Свойства этой связки определяют свойства порошка и изделий на его основе. Следовательно, если уменьшить содержание монтичеллита (снизить количество CaO в порошке), то можно повысить температуру плавления связки, сделав ее чисто форстеритовой.

Изменение свойств периклазовых изделий в условиях равновесия в зависимости от содержания в них свободной извести характеризуется кривыми, изображенными на рис. 3.45. Однако чаще всего известь находится в виде крупных включений, и равновесие не достигается.

С увеличением количества свободной извести в изделиях повышаются их открытая пористость и температура начала деформации под

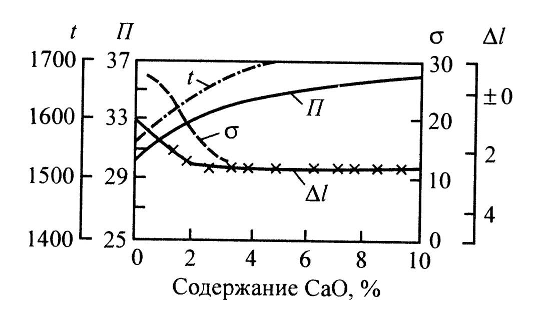


Рис. 3.45. Изменение свойств периклазовых изделий в зависимости от содержания свободной извести:

t – температура начала деформации под нагрузкой, °С; *П* – открытая пористость, %; σ – предел прочности при сжатии, МПа; Δ*l* – изменение линейных размеров, %

нагрузкой, но понижаются предел прочности при сжатии и усадка при обжиге. Кроме того, присутствие свободной извести в периклазовых изделиях повышает их склонность к гидратации, которая может вызвать разрушение изделий.

Периклазовые изделия нормальных размеров (230×115×65 мм) рассыпаются при содержании в них 3–5 % нестабилизированного двухкальциевого силиката. Мервинит в периклазовых изделиях ведет себя подобно монтичеллиту, который способствует спеканию периклазовых изделий из-за своей низкой температуры плавления, равной 1498 °С, но значительно (рис. 3.46) снижает температуру деформации их под нагрузкой и увеличивает усадку, поэтому монтичеллит и мервинит относят к вредным составляющим в периклазовых огнеупорах.

Периклазовые изделия, содержащие в качестве связки форстерит, имеют высокую температуру начала деформации под нагрузкой вследствие плавления форстерита при 1890 °С. Но они трудно спекаются, поэтому их обжигают при температурах выше 1600 °С. Железистые добавки способствуют спеканию изделий вследствие образования магнезиоферрита $MgO{\cdot}Fe_2O_3$, образующего с периклазом твердые растворы внедрения, что сопровождается большим ростом кристаллов периклаза. В то же время температура начала деформации под нагрузкой и термостойкость периклазовых изделий мало зависят от содержания Fe_2O_3 в них, когда оно не превышает 10 %. Большое количество магнезиоферрита в периклазовых изделиях нежелательно: снижается их огнеупорность. Степень окисления зависит от температуры печи и состава газовой среды. Окисление и восстановление железа в периклазе сопровождаются объемными изменениями, которые не проявля-



Рис. 3.46. Изменение свойств периклазовых изделий в зависимости от содержания монтичеллита:

t – температура начала деформации под нагрузкой, °С; *П* – открытая пористость, %; σ – предел прочности при сжатии, МПа; *У* – усадка, %

ются в виде усадки или роста изделий, а приводят к объемным изменениям в зернах периклаза, вызывая в них упругие и пластические деформации и увеличение пористости. Все это неизбежно снижает механическую прочность и термостойкость.

На диаграмме $CaO–MgO–Fe_2O_3–SiO_2$ (см. рис. 3.44) показаны различные фазы, которые могут существовать в присутствии свободного оксида магния. Каждая группа состоит из четырех фаз, составы которых отложены в углах тех или иных элементарных тетраэдров, расположенных внутри общего (большого) тетраэдра всей системы.

Критическое значение имеет отношение CaO/SiO_2. При молекулярном отношении CaO/SiO_2, равном 2, соединения располагаются в плоскости $MgO–2CaO·SiO_2–MgO·Fe_2O_3$. При $CaO/SiO_2 > 2$ весь Fe_2O_3 или его часть находится в соединении с CaO в виде низкоплавкого (1449 °С) двухкальциевого феррита. Силикаты в этом случае образуют высокоогнеупорные соединения $2CaO·SiO_2$ (2130 °С) и $3CaO·SiO_2$ (2070 °С). При $CaO/SiO_2 < 2$ весь Fe_2O_3 находится в соединении с MgO в виде магнезиоферрита (1713 °С), а силикаты образуют монтичеллит $CaO·MgO·SiO_2$ (1430 °С) и мервинит $3CaO·MgO·2SiO_2$ (1436 °С). Указанные зависимости сохраняются также и в присутствии FeO, Al_2O_3 и Cr_2O_3. Следовательно, тугоплавкая фаза образуется при $CaO/SiO_2 < 0{,}38$ и $CaO/SiO_2 > 2$. При $CaO/SiO_2 = 3$ составы относятся к системе $MgO–3CaO·SiO_2–SiO_2$ и располагаются в тетраэдре $MgO–2CaO·SiO_2–2CaO·Fe_2O_3–3CaO·SiO_2$, в котором $2CaO·Fe_2O_3$ плавится при 1449°С, а при CaO/SiO_2 от 2 до 1 – в элементарном тетраэдре $MgO–3CaO·MgO·SiO_2–MgO·Fe_2O_3–CaO·MgO·SiO_2$, в котором $CaO·MgO·SiO_2$ плавится при 1485 °С.

Силикаты любого состава задерживают спекание периклаза. Исключение составляет форстерит в момент образования, а затем и он тормозит спекание. Поэтому силикаты являются балластом в периклазовых огнеупорах. Наилучшее спекание периклаза в периклазовых изделиях обеспечивают ферриты, особенно дикальциевый. Присутствие силикатов снижает их влияние на спекание периклаза.

При выборе спекающих добавок предпочтение отдают материалам, которые с периклазом не увеличивают количество расплава в обжиге. Для твердофазного спекания рекомендуют использовать добавки, ускоряющие и понижающие температуру спекания. Механизм действия таких добавок заключается в образовании дефектных твердых растворов со спекаемым материалом, вследствие чего происходит «разрыхление» кристаллической решетки с увеличением поверхностной энергии. Сравнение относительного спекающего влияния Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3 при обжиге MgO, определяемого размером диффундирующего иона и растворимостью в периклазе, позволяет расположить их по интенсивности влияния в следующий ряд: $Fe^{3+} > Cr^{3+} > Al^{3+}$. Указанные оксиды образуют с MgO твердые растворы гетеровалентного типа с вакансиями в катионной подрешетке. Свойства периклазовых изделий еще в большей степени зависят от количества силикатной связки, которая в свою очередь определяется содержанием диоксида кремния. Изделия худшего качества получаются при составе силикатной связки, близком к монтичеллиту.

Химический состав периклазовой шихты должен удовлетворять следующим требованиям:

1) общее количество силикатов в шихте должно быть минимальным, так как они представляют собой наиболее вредную примесь в периклазовых огнеупорах;

2) молекулярное отношение CaO/SiO_2 должно быть выбрано в зависимости от содержания оксидов железа. При большом содержании железистых оксидов и малом содержании SiO_2 выгоднее иметь $CaO/SiO_2 < 2$;

3) содержание ферритов должно быть ограничено.

Высококачественные периклазовые порошки должны содержать от 96 до 99 % MgO, низкое количество SiO_2 и полуторных оксидов. Соотношение CaO/SiO_2 в таких порошках, как правило, больше 2. В высококачественных порошках фирмы Premier Periclase (Ирландия) содержится более 97 % MgO, а CaO/SiO_2 достигает 8. В порошках Ankerharth NB-90 фирмы Veitsch-Radex (Австрия) содержание SiO_2 составляет не более 0,5 %, а CaO/SiO_2 находится в пределах 36–40. Высококачественные периклазовые порошки, как правило, содержат крупные кристаллы MgO размером более 140 мкм. Крупнокристаллический периклаз получают обжигом сырья при 2100–2300 °С. В этом случае растворимость MgO (кристаллического) в шлаке заметно снижается вследствие уменьшения удельной поверхности кристаллов, а в рабочей зоне периклазосодержащих изделий не происходит рекристаллизации MgO.

Технология периклазовых изделий содержит два передела: производство спеченного периклазового порошка и изготовление собственно периклазовых изделий.

Технология производства периклазовых огнеупоров

Производство спеченного периклазового порошка. Сырой магнезит при обжиге до 1550–1600 °С дает усадку около 25 %; при этом происходит спекание, сопровождающееся ростом кристаллов периклаза

и повышением плотности. В зависимости от размера кусков обжигаемого материала существуют два способа получения периклазовых обожженных порошков. Крупные куски магнезита размерами от 40 до 250 мм обжигают во вращающихся печах, работающих по сухому способу и отапливаемых природным газом или мазутом, а также в шахтных печах при 1600–1650 °С. Удельный расход условного топлива на 1 т обожженного порошка составляет в шахтных печах 180–200, во вращающихся 360–400 кг. Обжиг узких фракций магнезита является более выгодным в сравнении с обжигом полифракционного состава. Например, при обжиге в 170-м вращающейся печи магнезита фракции мельче 10 мм вместо обычной фракции мельче 40 мм позволяет увеличить производительность печи на 7–8 %, уменьшить расход топлива на 12 % и снизить расходный коэффициент сырья.

В процессе обжига происходит значительное измельчение магнезита в результате растрескивания и механического воздействия при перемещении во вращающейся печи. Средний зерновой состав периклазового порошка по фракциям и содержание оксида магния в них приведены ниже:

Размер зерен, мм	>8	8–3	3–1	<1
Содержание зерен, %	До 12	7–12	28–33	55–65
Содержание MgO, %	80,9–90,0	88,1–92,2	90,5–94,5	92,6–95,6

В практических условиях на спекание магнезита влияет соотношение CaO/SiO_2. Открытая пористость спеченного порошка, полученного обжигом во вращающейся печи, возрастает с увеличением отношения CaO/SiO_2:

Отношение CaO/SiO_2	1	1,5	2	3	4
Открытая пористость порошка, %	6–8	9	12	14,2	17,9

При 1550–1600 °С наилучшее спекание наблюдается при монтичеллитовом составе связки с CaO/SiO_2 = 0,93; спекание ухудшается при двухкальциевом (CaO/SiO_2 = 1,87) или форстеритовом составе связки. Спекание ухудшают также мервинитовая и трехкальциевосиликатная связки (CaO/SiO_2 равно соответственно 1,32 и 2,80).

При обжиге легкоплавкие примеси, в первую очередь диабаз, плавятся. На капельки расплава (во вращающихся печах) налипают мелкие частицы магнезита, в результате чего образуются зерна и крупные окатыши, свары. Обожженный магнезит измельчают и рассеивают. Вследствие образования сваров различные фракции обожженного магнезита имеют неодинаковый химический состав. В крупных фракциях содержится больше CaO и меньше MgO, чем в мелких фракциях.

Для производства изделий применяют порошок фракции мельче 4 мм. Такие порошки имеют более низкую пористость и хорошо выраженные кристаллы периклаза. Порошки фракции крупнее 4 мм применяют для изготовления заправочных (металлургических) порошков, торкрет-масс и бетонов.

Мелкодисперсный магнезит, обогащенный флотацией и содержащий 94,0–96,5 % MgO, 0,4 % SiO_2 и 1,4–2,87 % CaO (на прокаленную массу), и каустический магнезит при обжиге по технологии, рассчитанной на спекание магнезита с содержанием MgO до 92 %, не спекаются. Для спекания обогащенного флотацией магнезита рекомендуется схема, показанная на рис. 3.47.

По такой схеме получается высококачественный порошок кажущейся плотностью 3,13–3,32 г/см^3 с развитой прямой связью кристаллов периклаза. Порошок не содержит свободного оксида кальция и может быть без вылеживания использован для производства изделий.

Для повышения содержания MgO и стабилизации химического состава применяют термическое обогащение исходного магнезитового сырья, сущность которого заключается в предварительном обжиге магнезита во вращающейся печи при температуре, исключающей возможность разложения доломита и кальцита (~1100 °С), удаление неразложившихся карбонатов кальция и других соединений (диабаза) путем классификации. Химический состав порошков, полученных путем термического обогащения (кальцинации), и периклазовых порошков по ГОСТ 10360 приведен в табл. 3.22.

Обогащенный флотацией высушенный магнезит (< 0,2мм)
Пневмотранспорт
Бункера
Питатель (90 – 70 %)
Трубная мельница
Пневмотранспорт
Бункер
Питатель
Каустический магнезит
Пневмотранспорт
Бункера
Питатель (10 – 30 %)
ЛСТ, вода, $MgSO_4$ или $MgCl_2$
Бегуны непрерывного действия
Ленточный конвейер
Дозатор
Пресс-вальцы (брикетирование)
Ленточный конвейер (сушка брикета)
Бункер
Обжиг

Рис. 3.47. Схема спекания магнезита, обогащенного флотацией

Таблица 3.22. Химический состав серийных и термически обогащенных периклазовых порошков

Порошок	Содержание, мас. %				
	MgO	CaO	$CaO_{своб}$	SiO_2	$\Delta m_{прк}$
По ГОСТ 10360	88–92	2,5–4,0	1,5–2,1	2,0–4,0	<0,5
Кальцинированный	90–95	1,5–3,5	0,2–1,1	1,1–1,35	<0,5

Критерием качества процесса кальцинирования магнезита служат потери массы при прокаливании ($\Delta m_{прк}$), которые должны быть не более 3 %.

В зарубежной практике кальцинации подвергают не только кусковой магнезит, но и магнезитовый флотоконцентрат и гидроксид магния $Mg(OH)_2$, получаемый из морской воды. Процесс кальцинации ведут в многоподовых печах. Многоподовая печь незаменима при обжиге дисперсного (<60 мкм) продукта, например флотоконцентрата, термообрабатывать который во вращающихся печах практически невозможно из-за большого пылеуноса. Для получения более плотного спеченного магнезита применяют обжиг в шахтных печах до 2200 °С.

Из общего времени пребывания обжигаемого материала во вращающейся печи (2,5–3,0 ч) в зоне спекания материал находится непродолжительное время, и спекание магнезита происходит на коротком участке. Распределение зон по длине вращающихся печей приведено ниже:

Длина печи, м	75	90	170
Длина зоны:			
подогрева и декарбонизации	57	65	115
спекания	13	16	20
охлаждения	5	9	35

Распределение температур и пористости порошка фракции 3–10 мм по вращающейся печи длиной 170 м показано на рис. 3.48. Производительность 170-м вращающихся печей составляет 20–24 т/ч, расходный коэффициент сырья без учета использования пыли 2,6–2,7 (3,0), удельный расход условного топлива 0,33 т/т.

Основной недостаток при обжиге магнезита во вращающихся печах по сухому способу заключается в большом уносе пыли, достигающем 20–25 %. Он возникает вследствие полной потери кристаллическим магнезитом прочности при разложении $MgCO_3$, а также значительного истирания. Для улавливания пыли применяют грубую очистку в осадительных камерах и последующую тонкую очистку дымовых газов

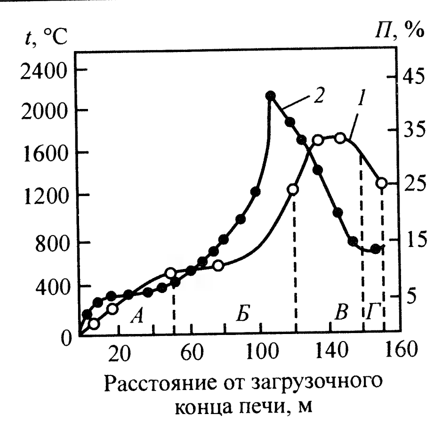


Рис. 3.48. Распределение температуры t (*1*) и открытой пористости $П$ порошка фракции 3–10 мм (*2*) по длине вращающейся печи:

А, Б, В, Г – соответственно зона подогрева, декарбонизации, спекания и охлаждения

в батарейных циклонах (мультициклонах) и электрофильтрах. Уловленную пыль называют каустическим магнезитом. Она содержит более 80 % частиц размером менее 0,06 мм.

Кальцинированный магнезит, а также различные виды пыли, улавливаемой циклонами и электрофильтрами, являются полупродуктом, из которого необходимо получить периклазовый порошок плотностью не менее 3,40 г/см^3. Названные материалы плохо спекаются вследствие высокопористой структуры дисперсных частиц MgO, обладающих высокой удельной поверхностью, а следовательно, и реакционной способностью. В контакте с H_2O (жидкостью или паром) кальцинированный продукт и каустическая пыль бурно реагируют с образованием $Mg(OH)_2$ и с увеличением объема примерно в 2 раза. Последнее обстоятельство резко ограничивает технологические возможности использования различных связок для брикетирования и гранулирования пыли. Процесс компактирования каустического и кальцинированного магнезита и пыли заключается в получении предельно плотного брикета, имеющего плотность и прочность, достаточную для последующих процессов транспортирования и обжига. С целью снижения энергозатрат при производстве периклазового порошка кальцинированный магнезит и каустическую пыль подвергают помолу в трубной или роликовой мельнице до получения частиц размером не более 40 мкм.

Брикетирование сухих дисперсных тонкомолотых порошков производят на валковых прессах, развивающих давление более 400 МПа. Сформованные брикеты чечевицеобразной формы имеют толщину 15–20 мм и диаметр 20–25 мм. Осыпь и разрушенные брикеты направляются на повторное брикетирование, а целые – на обжиг. В зарубежной практике для обжига применяют шахтные печи, которые позволяют повышать температуру обжига до 2200–2500 °С и в отличие от вращающихся печей увеличить время пребывания брикета

в зоне обжига. Обжиг огнеупорного сырья в шахтных печах в сравнении с обжигом во вращающихся печах требует в 2,0–2,5 раза меньше природного газа на 1 т обожженного магнезитового порошка. Так, удельный расход условного топлива на 1 т обожженного порошка в шахтных печах ОАО «Комбинат «Магнезит» составляет 180–200 кг. Кроме того, в шахтных печах можно достичь высоких температур обжига (1900–2000 °С), что особенно важно при получении высокоогнеупорных порошков корунда, обогащенного магнезита. Шахтные печи имеют также более низкий пылеунос. Они являются экономически более выгодными при обжиге чистых магнезитов и оксида магния, полученного химическими методами.

В ОАО «Комбинат «Магнезит» эксплуатируются шахтные печи с диаметром шахты в зоне обжига 2,75 м и высотой 14 м. Горелочные устройства расположены в 2 яруса по высоте по 6 горелок в каждом. Печь отапливается природным газом с теплотой сгорания 34,5 МДж/м^3. Средний расход газа на печь 800–850 м^3/ч. Кусковой магнезит подается в печь с помощью скипового подъемника и находится в печи в течение 14–16 ч, выгружается 1 раз в час во время вращения решетки. Продолжительность вращения решетки составляет 3–10 мин и зависит от степени спеченности порошка, содержания в нем MgO и SiO_2 и других факторов. Максимальная температура в зоне обжига 1750–1800 °С, часовая производительность печи 5,0–5,1 т. Поддержание температуры продуктов сгорания на выходе из слоя материала в пределах 300–350 °С, как показала практика, приводит к получению обожженного материала хорошего качества и повышению производительности печи. Главное условие эффективной работы печи – поддержание номинального давления воздуха в коллекторе (13,5–14,0 кПа) и под слоем материала.

Металлургические порошки из спекшегося магнезита применяют для изготовления и заправки (ремонта) подин и откосов мартеновских и электросталеплавильных печей. Периклаз исключительно стоек по отношению к оксиду железа FeO, содержащемуся в шлаках сталеплавильных печей. При нагреве до температуры не выше 1600 °С, близкой к рабочей температуре подины, расплав в системе MgO–FeO возникает лишь при содержании FeO 80 %, тогда как в смесях с доломитом, CaO, SiO_2, Al_2O_3 и $2CaO{\cdot}SiO_2$ 100 % расплава получается уже при содержании FeO 40–70 %. Металлургические порошки классифицируют по химическому и зерновому составам. Для уменьшения пылеобразования при транспортировании и особенно при заправке печей порошок обмасливают. Примерная схема производства приклазовых порошков показана на рис. 3.49.

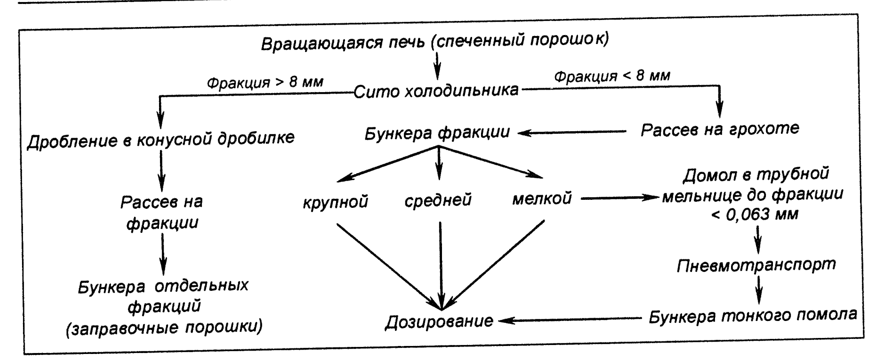


Рис. 3.49. Схема производства переклазовых порошков

Производство периклазовых изделий. Производство периклазовых изделий включает измельчение спеченного периклаза, приготовление массы, прессование и обжиг. На рис. 3.50 показано влияние зернового состава на плотность укладки при трехфракционной шихте: 0,8–2,0, 0,088–0,8 и мельче 0,088 мм. Оптимальные зерновые составы периклазовых шихт находятся в области, содержащей 45–55 % крупной фракции (2,0–0,8 мм), 5–15 % средней фракции (0,8–0,088 мм) и 30–45 % мелкой фракции (<0,088 мм). Для получения порошка такого зернового состава нельзя ограничиться отсевом размолотого спекшегося периклаза на сите с отверстиями диаметром 2 мм; необходимо разделение его на фракции с частичным домолом некоторых из них.

Сырец открытой пористостью не выше 18 % при давлении прессования 80 МПа получают при следующем зерновом составе периклазовых шихт: 20–30 % фракции 1–0,55 мм, 30–50 % 0,5–0,088 мм, 30–50 % мельче 0,06 мм. Сырец с открытой пористостью 16 % при давлении прессования 120 МПа получают при следующем зерновом составе периклазовых шихт: 10–20 % фракции

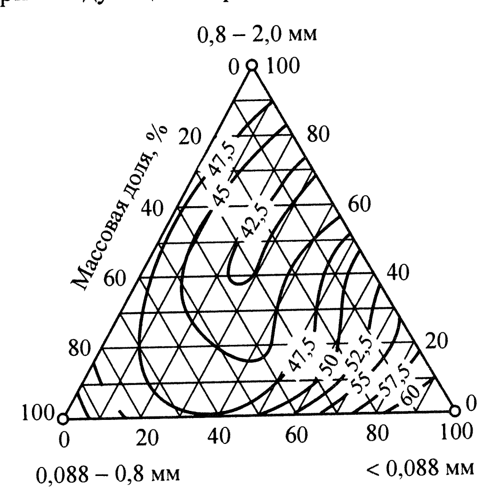


Рис. 3.50. Открытая пористость сырца (указана на кривых, %), полученного при давлении прессования 90 МПа из трехфракционных масс, в зависимости от их зернового состава

1–0,5 мм, 40–50 % 0,5–0,088 мм, 30–50 % мельче 0,06 мм. После обжига при 1600 °С изделия из таких шихт имеют открытую пористость 14–18 % при усадке до 2,5 %.

На способ приготовления массы в производстве периклазовых изделий влияет содержание свободного оксида кальция в спеченном периклазе. При наличии в порошке свободного СаО массу до прессования необходимо гидратировать. Этот процесс осуществляют в бункерах, в которые порошок поступает предварительно увлажненный в двухвальных смесителях. При вылеживании температура порошка не должна превышать 40–45 °С, а скорость повышения температуры 3,0–3,5 °С/сут. После вылеживания в течение 2–3 сут порошки перемешивают и увлажняют раствором, содержащим продукты производства целлюлозно-бумажной промышленности – лигносульфонаты технические марок ЛСТ, ЛСТП и ЛСМ (табл.3.23).

Таблица 3.23. **Характеристика технических лигносульфонатов**

Показатели	ЛСТ	ЛСТП	ЛСМ
Массовая доля, %:			
сухих веществ, не менее	47		53
золы к массе сухих веществ	23	18	22
редуцирующих веществ к массе сухих веществ, не более	–	10	15
pH водного раствора, не менее	4,4	4,5	4,4
Условная вязкость, с	50–320	–	50–320
Плотность, г/см^3, не менее	1,23	–	1,26
Влажность, %, не более	–	4,0	–

Технические лигносульфонаты получаются в целлюлозно-бумажной промышленности в результате очистки сульфитного щелока и содержат до 85–90 % солей лигнинсульфоновой кислоты и 10–15 % солей сернистой кислоты. Лигносульфонаты представляют собой высокомолекулярные вещества, состоящие из ароматических ядер, соединенных пропановыми остатками в неполярные цепи. Дипольный характер ЛСТ обеспечивает высокие поверхностно-активные свойства связки. Связки ЛСТ производятся в жидком и твердом видах и имеют следующий химический состав: 53–56 % С, 30–32 % O_2, 5–6 % H_2, 4–7 % S, до 0,7 % щелочные оксиды. Среднемолекулярная масса товарных ЛСТ составляет $15 \cdot 10^3$–$50 \cdot 10^3$.

Основной причиной нестабильности связующего и пластифицирующего эффекта растворов ЛСТ является различие их молекулярной массы. Чем выше молекулярная масса, тем прочнее образующийся гель. Существует предельная молекулярная масса, равная 2900, ниже которой гелеобразование невозможно.

При избыточном вылеживании масса «перезревает» и плохо формуется, что связано с кристаллизацией брусита. Для ускорения гидратации массу подогревают в сушильных барабанах, однако температуру подогрева подбирают таким образом, чтобы избежать кристаллизацию брусита. Бункера для гидратации и сушильный барабан работают сблокированно. Если температура в гидратационном бункере не повышается, т. е. гидратации не происходит, массу из бункера подают в сушильный барабан, где она подогревается и направляется затем в другой бункер для продолжения гидратации. Если температура в гидратационном бункере поднимается быстро и достигает выше 60 °С, то для избежания образования брусита массу направляют в сушильный барабан, в котором она охлаждается при контакте с холодным воздухом. Сушильный барабан в этом случае не отапливают. Часть свободной воды в процессе вылеживания переходит в химически связанную, часть испаряется. Принципиальная технологическая схема производства периклазовых изделий показана на рис. 3.51.

Периклазовые изделия прессуют на гидравлических прессах. В данном случае этот процесс нельзя рассматривать только как средство уплотнения и формообразования массы. При высоких давлениях прессования (80 МПа и выше) происходят некоторое измельчение крупных зерен массы и сдвиги в зернах (монокристаллах) периклаза, в результате чего в них появляется оптическая анизотропность. Уплотнение периклазовых масс подчиняется уравнению прессования Бережного. Продолжительность прессования (выдержка при конечном давлении) должна составлять примерно 2 с. Энергетическая эффективность снижения пористости периклазовых огнеупоров при прессовании почти в 100 раз больше, чем при обжиге, поэтому при производстве периклазовых изделий предпочтительно давление прессования 150 МПа, обеспечивающее получение более плотного полуфабриката.

Процесс прессования на гидравлических прессах происходит в две стадии: максимальное давление на первой стадии около 20 МПа, на второй 90 МПа. Сырец нормальных изделий сразу после прессования обладает пределом прочности при сжатии 0,8–2,0 МПа. Сырец сушат на печных вагонетках в туннельных сушилах при температуре сушильного агента 110–120 °С в течение 12–15 ч, влажность сырца достигает 0,6–1,0 %.

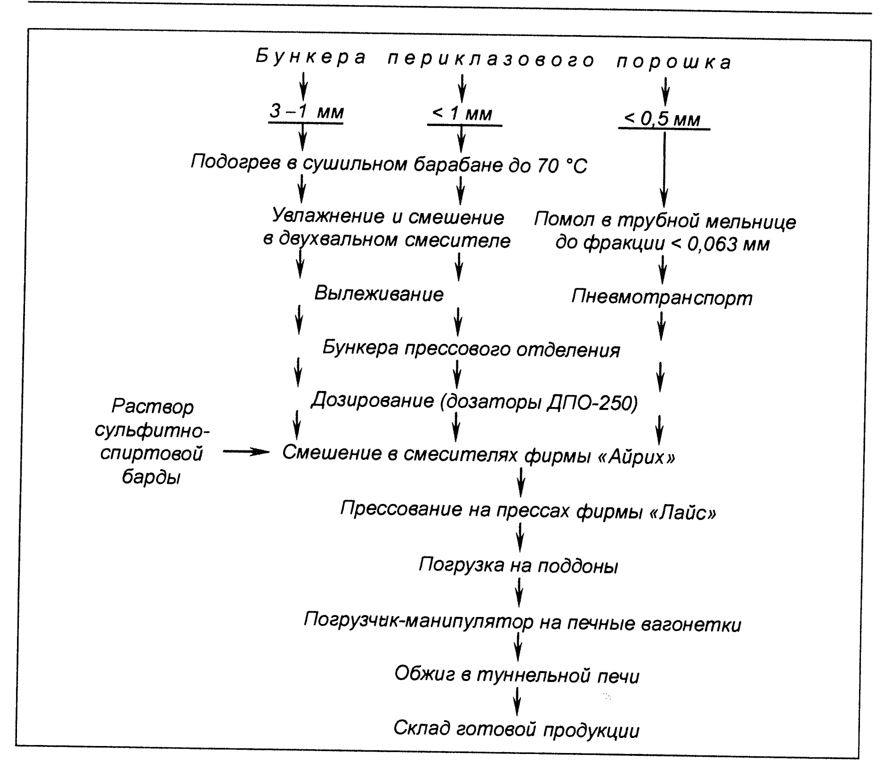


Рис. 3.51. Принципиальная схема производства периклазовых изделий

Существенная особенность обжига периклазовых изделий в туннельных печах заключается в сравнительно небольшой (1,0–1,5 м) высоте садки. Необходимость такого ограничения высоты садки обусловлена совпадением температуры начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа у обычных периклазовых изделий с температурой их обжига. Изделия нормальных размеров устанавливают на площадку в виде столбиков или стенок шириной 230 мм. Туннельные печи для обжига периклазовых изделий имеют длину 150, ширину печного канала 3, высоту садки 1,0 м; свод печей подвесной; температура обжига 1600–1750 °С. Туннельные печи имеют некоторые недостатки: неравномерность температурного поля – перепад температур по высоте достигает 170–180 °С, перепад в горизонтальной плоскости между центром и периферией столбика также около 180 °С и, наконец, газовая среда переходит из окислительной в восстановительную при переходе от подогрева к обжигу и из восстановительной к окислительной на гра-

нице зон обжига и охлаждения. Для выравнивания температурного поля рекомендуется или существенно уменьшить массу футеровки вагонетки путем использования теплоизоляционных огнеупорных изделий, или обогревать под вагонетки с помощью газовых каналов в футеровке вагонеток. Для выравнивания температур в горизонтальных сечениях рекомендуется более разреженная садка обжигаемых изделий.

Фазовый состав сырца периклазовых изделий при обжиге существенно не изменяется; процессы спекания и охлаждения в данном случае не осложняются модификационными превращениями. В интервале 400–1200 °С цемент из гидроксидов кальция и магния вследствие их дегидратации разрушается; жидкая фаза еще не образуется и форма изделий сохраняется исключительно благодаря силам трения между частицами. В этом температурном интервале изделия весьма непрочны, поэтому при неравномерном обжиге легко может возникнуть брак по трещинам.

При нагреве выше 1200 °С изделия спекаются; при 1450–1500 °С жидкая фаза устраняет или уменьшает напряжения в изделиях, поэтому скорость обжига в этом интервале повышается. В конце обжига при 1500–1600 °С прочность изделий вследствие увеличения количества жидкой фазы опять сильно снижается; изделия могут деформироваться с образованием трещин, хотя при обжиге усадка периклазовых изделий не превышает 2 %. По мере повышения температуры наряду с уменьшением пористости увеличивается размер пор. В процессе обжига при 1600–1750 °С пористость изделий уменьшается незначительно, а размер пор заметно увеличивается. Обожженные изделия можно охлаждать быстро, пока в изделиях находится жидкая фаза. Ниже температуры кристаллизации и затвердевания жидкой фазы (~ 1300 °С) изделия становятся более хрупкими, хотя при существующих в туннельных печах скоростях охлаждения специфический брак в связи с этим не возникает. Однако на изделиях сложной формы возможно образование тонких трещин.

Производство плотных периклазовых изделий. Свойства периклазовых изделий при нулевой пористости, по ориентировочным расчетам Бережного, должны быть следующими:

Предел прочности при сжатии, МПа	760
Кажущаяся плотность, г/см^3	3,56
Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	2180

Известны следующие способы повышения плотности периклазовых изделий: использование мелкого зернового состава в массах из

плотного, хорошо спеченного порошка; введение в массы спекающих добавок; высокое давление прессования; высокотемпературный обжиг; применение промежуточного брикетирования. Используя промышленный спеченный магнезит, содержащий 20 % фракции 1–0,5 мм, 40 % 0,5–0,088 мм, 40 % мельче 0,06 мм, при давлении прессования 98 МПа, температуре обжига 1600 °С и без введения спекающих добавок можно при усадке около 2,5 % изготовлять периклазовые изделия открытой пористости 12–13 %. Повышение температуры обжига до 1700 °С снижает открытую пористость изделий до 6–10 %, а при 1750 °С открытая пористость изделий нормальных размеров снижается до 4–8 %, но линейная усадка при этом увеличивается до 4,5 %.

Предел прочности при сжатии высокоплотных периклазовых изделий при комнатной температуре составляет 115–230 МПа, при 1400 °С 15 МПа. Изделия не деформируются под нагрузкой 0,2 МПа до 1720–1750 °С, их газопроницаемость составляет 0,035–0,15 мкм^2, кажущаяся плотность 3,08–3,38 г/см^3, открытая пористость 4,0–12,5%. Дополнительная усадка изделий при 1750 °С в условиях длительной выдержки составляет 0,2–0,8 %; в процессе усадки открытые поры закрываются, и изделия становятся газонепроницаемыми. Термостойкость плотных изделий выше, чем у обычных.

Технология изготовления высокоплотных периклазовых изделий с применением промежуточного брикетирования заключается в следующем. Периклазовый порошок со спекающими добавками или без них подвергают тонкому помолу до прохождения 95 % частиц через сито 10000 отв/см^2. Затем из порошка с добавкой ЛСТ под давлением 80 МПа получают брикеты, которые обжигают при 1250–1350 °С, а из брикетов – порошок с размером частиц менее 4,0 мм, из которого обычным путем изготовляют периклазовые изделия; температура обжига 1650–1720 °С. Изделия обжигают в верхнем ряду садки на подсыпке из металлургического порошка при установке их на торец, так как сырец дает усадку 9–10 %. Изделия, изготовленные по этой схеме, обладают свойствами, приведенными ниже:

Предел прочности при сжатии, МПа	174–280
Открытая пористость, %	2,7–6,4
Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С:	
начало деформации	1580–1590
разрушение	1690–1700
Термостойкость от 1300 °С, водяные теплосмены:	
до появления трещин	2
до потерь 20 % массы	1–3
Дополнительная усадка при 1650 °С и выдержке 2 ч, %	0,1–0,4

Химические составы высокоплотных и обычных периклазовых изделий аналогичны.

Производство термостойких периклазовых изделий на шпинельной связке. Термостойкость периклазовых изделий повышается при введении в шихту технического глинозема (5–8 %). При взаимодействии глинозема с периклазом образуется шпинель $MgO{\cdot}Al_2O_3$ (МА). Такие изделия называют периклазовыми на шпинельной связке. С глиноземом и периклазом благородная шпинель образует твердые растворы различного состава (рис. 3.52). Шпинель, как и периклаз, кристаллизуется в кубической сингонии и имеет высокую температуру плавления (2105 °С). Введение готовой шпинели в периклазовые массы нецелесообразно. Глинозем лучше вводить в шихту в γ-форме, так как образование $MgO{\cdot}Al_2O_3$ из MgO и γ-Al_2O_3 идет с уменьшением объема на 2,7 %, а при использовании α-Al_2O_3 – с увеличением на 6,9 %.

Получение пограничной прослойки шпинели между зернами периклаза взамен силикатной достигается введением Al_2O_3 в состав масс в виде тонкомолотой смеси (<0,063 мм) совместного помола в трубной мельнице периклаза фракции мельче 0,5 мм и технического глинозема. Глиноземистая шпинель обладает наивысшей прочностью среди двойных оксидных соединений и пониженным в сравнении с периклазом ТКЛР, чем и объясняется повышенная термостойкость периклазовых изделий на шпинельной связке. Одновременное повышение плотности и термостойкости достигается, если вместо технического глинозема в состав масс вводится металлический алюминий (4 %, крупностью 16 мкм). Реакция окисления металлического алюминия идет с увеличением объема, что сопровождается уменьшением пористости. Высокая химическая инертность шпинели $MgO{\cdot}Al_2O_3$ к воздействию щелочных агентов (каустической соде, сульфату натрия и др.) проявляется в полной мере лишь в беспористых изделиях.

Характерными особенностями технологии

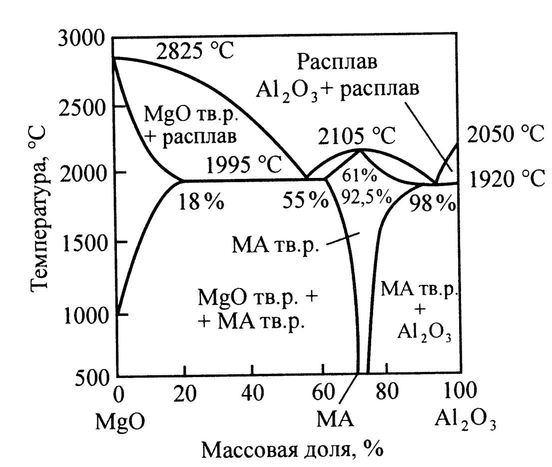


Рис. 3.52. Диаграмма состояния системы MgO–Al_2O_3

особоплотных изделий являются получение «ложного» зернового состава и значительная усадка сырца при обжиге: 15–17 %. Для устранения брака при обжиге сырец погружают в один слой на торец на шпинельный подсад с подсыпкой из боя обожженных шпинельных изделий крупностью 2–1 мм. Свойства шпинельнопериклазовых изделий приведены ниже:

Открытая пористость, %	1–4
Предел прочности при сжатии, МПа	150–243
Термостойкость от 1300 °С, воздушные теплосмены	6–9
Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1800

Производство изделий из электроплавленого периклазового порошка. Для производства изделий ответственного назначения применяют плавленый периклаз. Выплавленный в дуговой электропечи ОКБ-955 блок периклаза массой 10 т после охлаждения в течение 100 ч в печи, а затем еще в течение 20 ч вне печи разбивают на куски бутобоем. В процессе разделки блока производится сортировка периклаза. Кусковой плавленый периклаз марок МПК-95 и МПК-93 применяют для производства набивных масс и изделий керамическим способом. Другую часть плавленого периклаза подвергают дальнейшей переработке на порошки различных фракций по схеме, показанной на рис. 3.53.

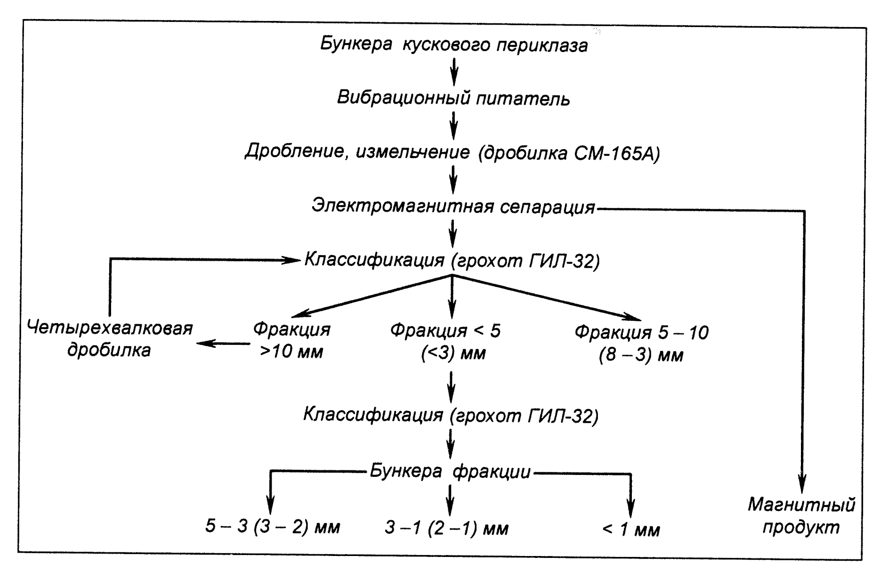


Рис. 3.53. Схема переработки плавленого периклаза на порошки различных фракций

Измельченные плавленые периклазовые порошки подвергают электромагнитной сепарации, в ходе которой отделяют металлическое железо. Тонкомолотую фракцию плавленого периклаза получают помолом в вибромельнице до остатка на сетке № 0063 не более 5 %. Плавленые периклазовые порошки применяют для изготовления изделий для футеровки стен и откосов электросталеплавильных печей, камер вакуумирования стали, пористых фурм для продувки металла инертными газами и др.

Изделия из электроплавленых периклазовых порошков получают по технологии периклазовых огнеупоров. Электроплавленый периклаз более инертен, чем спеченный периклазовый порошок из вращающихся печей, поэтому при производстве изделий из него применяют тщательно подобранный зерновой состав, высокие давление прессования (>150 МПа) и температуру обжига (>1800 °С). Обожженные в туннельной печи при 1850 °С изделия из плавленого периклаза с содержанием MgO 93–96 % имеют предел прочности при сжатии 50–90 МПа, открытую пористость 14–17 % и температуру начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1680–1750 °С.

Периклазовые изделия для разливки стали. Для разливки стали из периклазового порошка изготовляют стаканы и вкладыши, пористые фурмы для продувки стали в ковше инертными газами и плиты для шиберных затворов.

Для производства периклазовых сталеразливочных стаканов и вкладышей используют спеченные и плавленые периклазовые порошки. Стаканы изготовляют как по технологии с обжигом изделий, так и по безобжиговой технологии. Связкой в безобжиговых стаканах служит ЛСТ. Безобжиговые стаканы сушат до остаточной влажности не более 0,4 %, затем их погружают в расплавленный парафин (100 °С). Стаканы при этом покрываются пленкой парафина толщиной 0,3 мм, предохраняющей их впоследствии от гидратации.

Для изготовления пористых фурм применяют шихту из 90 зернистого спеченного или плавленого периклазового порошка и 10 % тонкомолотого. Фурмы обжигают при 1750 °С.

На рис. 3.54 изображен комплект огнеупорных изделий для шиберного затвора.

Стаканы и стаканы-коллекторы производят по технологии безобжиговых изделий из периклазовых и периклазошпинелидных масс, плиты с вкладышами и без них – по технологии периклазовых изделий. Вкладыши являются наиболее ответственными элементами бесстопорного устройства. Их готовят из плавленого периклаза фракций 2–0,5, мельче 0,5 мм и вибромолотого периклаза. Спрессованные на

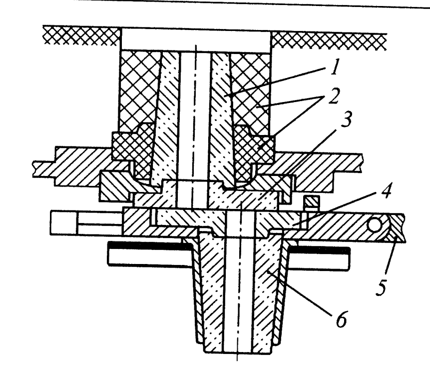


Рис. 3.54. Узел шиберного затвора в закрытом положении:

1 – ковшевый стакан; *2* – гнездовой шамотный кирпич; *3* – неподвижная плита; *4* – подвижная плита; *5* – присоединение к гидравлической системе; *6* – стакан-коллектор

фрикционных или дугостаторных прессах до плотности 3,15 г/см^3 вкладыши обжигают при 1750 °С с выдержкой 1 ч.

Особенность производства плит заключается в их пропитке после обжига бакелитом или каменноугольным пеком, термообработке и шлифовании. Толщина зазора между плитами допускается менее 0,03 мм[1], следовательно, необходимо шлифование, а чтобы зерна при шлифовании не выкрашивались – пропитка бакелитом и последующая термообработка. Пропитка необходима также для снижения пористости плит. Пропитку бакелитом осуществляют в специальной камере. Плиты нагревают до температуры не ниже 40 °С и помещают в камеру; в камере их вакуумируют не менее 10 мин, затем подают бакелит и выдерживают в течение 40–50 мин. Сборку составных плит (с вкладышами) осуществляют на корундовом мертеле, приготовленном на основе электрокорунда, технического глинозема, ортофосфорной кислоты плотностью 1,40–1,45 г/см^3 и ЛСТ плотностью не менее 1,2 г/см^3. Технический глинозем предварительно измельчают в вибромельнице до получения не менее 90 % фракции мельче 0,063 мм. Плотность приготовленного мертеля должна быть не менее 2,21 г/см^3.

Вклеивание вкладыша в плиту осуществляют следующим образом. Выемку в основании плиты заполняют корундовым мертелем, устанавливают вкладыш и подвергают вибрированию в течение 10 с. Изготовленные таким образом составные плиты термообрабатывают в туннельном сушиле с максимальной температурой 200 °С в течение 30 ч. В готовой составной плите по специальному шаблону сверлом с алмазным наконечником сверлят отверстие. Для охлаждения сверла и удаления образующегося тонкодисперсного порошка в зону сверления под давлением подают воду. После сверления отверстий плиты поступают на шлифование. Шлифуют плиты на плоскошлифовальных станках ЗБ722, ЗБ724 периферией алмазного круга и на станке ЗД756 торцом алмазного инструмента. Магнезиальные плиты стабильно служат более 20 перекрытий.

[1] Чтобы сталь не проникала между плитами, толщина зазора должна составлять $r = \gamma \cos\theta / p \approx 2$ мкм (<4 мкм), где γ – поверхностное натяжение стали, $\gamma = 1{,}04 \div 1{,}4$ Н/м; θ – краевой угол смачивания, $\theta = 130 \div 140°$; p – ферростатическое давление столба стали, $p = 0{,}2 \div 0{,}3$ МПа.

Свойства изделий. В изделиях содержится 89–91 % MgO и не более 4 % CaO и SiO_2; содержание остальных оксидов не нормируется. Огнеупорность изделий такого состава вследствие трудности ее определения стандартом не устанавливается. Открытая пористость изделий находится в пределах 22–26 %, предел прочности при сжатии не менее 40 МПа. Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа составляет 1500–1650 °С. Изделия с монтичеллитовой связкой имеют особенно низкую (<1500 °С) температуру начала деформации под нагрузкой, а с форстеритовой связкой – обычно выше 1600 °С. Термостойкость периклазовых изделий 4–9 воздушных теплосмен, или 1–2 водяных. Шлакоустойчивость периклазовых изделий по отношению к шлакам, богатым оксидом железа и известью, исключительно высокая.

3.4.2. Форстеритовые (магнезиальносиликатные) огнеупоры

Форстеритовыми называют огнеупорные материалы, в которых основными слагающими минералами служат форстерит (до 85 %), периклаз, магнезиоферрит. Прочие минералы (примеси) обычно содержатся в небольшом количестве и незначительно влияют на свойства.

Сырье для производства форстеритовых огнеупоров. Сырьем для производства форстеритовых изделий служат оливиниты [$(Mg, Fe)_2SiO_4$ + + примеси]; серпентиниты [$3(Mg, Fe)O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ + примеси]; дуниты, представляющие собой оливиниты в стадии их серпентизации и содержащие 45–60 % оливинита и 40–55 % серпентинита; тальк [$3(Mg, Fe)O \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$+примеси]. Примесями во все эти породы входят NiO, CaO, MnO, Al_2O_3, Cr_2O_3 и др.; особенно вредны CaO и Al_2O_3. Присутствие CaO приводит к образованию неогнеупорного монтичеллита $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, а Al_2O_3 – к образованию легкоплавкого кордиерита $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$. Встречающийся в некоторых породах, например в дунитах, брусит $Mg(OH)_2$ является полезной примесью. В табл. 3.24 приведен примерный химический состав некоторых магнезиально-силикатных пород.

Таблица 3.24. **Химический состав магнезиально-силикатных пород важнейших месторождений, %**

Порода	Месторождение	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	Cr_2O_3	CaO	$\Delta m_{прк}$
Дунит	Нижнетагильское	34,30	44,40	6,10	1,60	0,20	0,40	Сл.	13,00
Оливинит	Хабозерское	38,40	47,00	6,21	7,18	0,23	0,46	1,00	0
Серпентинит	Белореченский массив (Северный Кавказ)	39,00	39,30	7,35	1,80	0,38	0,43	–	12,94
Тальк	Киргитейское (Сибирь)	63,64	31,80	0,30	–	0,05	–	Сл.	4,66
Оливин	Кытлымское (Средний Урал)	38,42	49,34	6,33	2,23	0,32	0,33	0,16	2,72

Для оценки качества сырья имеют значение магнезиально-силикатный модуль MgO/SiO_2, магнезиально-железистый модуль $MgO/(FeO + Fe_2O_3)$ и потери при прокаливании. Чем больше значение модулей, тем выше качество сырья, так как при этом порода будет более огнеупорной и потребует добавки меньшего количества оксида магния для связывания всего кремнезема в огнеупорный форстерит, а оксидов железа – в магнезиоферрит. Потери при прокаливании характеризуют усадку породы при обжиге.

Разрыхление дунита при обжиге до 1000 °С связано прежде всего с большой дегидратацией вследствие присутствия в нем серпентинита и брусита.

Как видно из табл. 3.24 и 3.25, лучшим сырьем для производства форстеритовых огнеупоров служат оливинит, а затем дунит. Серпентинит и тальк равноценны, поскольку в обоих случаях необходимо их предварительно брикетировать с каустическим или металлургическим магнезитом.

Таблица 3.25. **Значение модулей некоторых пород**

Порода	$\frac{MgO}{SiO_2}$	$\frac{MgO}{(FeO+Fe_2O_3)}$	Порода	$\frac{MgO}{SiO_2}$	$\frac{MgO}{(FeO+Fe_2O_3)}$
Форстерит (минерал)	1,34	–	Дунит	1,20	4,3
Оливинит	1,24	3,5	Серпентинит	1,0	4,4
			Тальк	0,5	106

Из крупных месторождений дунита, которые в настоящее время используются для производства форстеритовых изделий, можно отметить Нижнетагильское (гора Соловьева). Из оливинитов достаточно

полно изучено большое Хабозерское месторождение (Карелия). Исследована также возможность производства форстеритовых изделий из серпентинитов, тальков, талько-карбонатных пород (Веселянское месторождение), а также асбестовых отходов и пр.

Физико-химические основы производства форстеритовых огнеупоров. При обжиге исходного сырья происходит распад оливина, серпентинита или талька. Схема реакции распада примерно следующая:

$$(Mg_{n_1}, Fe_{m_1})_2SiO_4 + q_1 \rightarrow (Mg_{n_2}, Fe_{m_2})_2SiO_4 + (Mg_{n_3}, Fe_{m_3})SiO_3,$$

где $n_1 + m_1 = n_2 + m_2 = n_3 + m_3 = 1$ и $n_1 < n_2$, а $m_1 > m_2$;

$$3MgO{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O + q_2 \rightarrow 2MgO{\cdot}SiO_2 + MgO{\cdot}SiO_2 + 2H_2O;$$

$$3MgO{\cdot}4SiO_2{\cdot}H_2O + q_3 \rightarrow 3(MgO{\cdot}SiO_2) + SiO_2 + H_2O,$$

где q – тепло, сообщаемое породе при нагревании.

Оксид железа FeO, присутствующий в изоморфной смеси всех пород, переходит в Fe_2O_3 или Fe_3O_4 в зависимости от температуры обжига. Таким образом, получаются форстерит $2MgO{\cdot}SiO_2$, энстатит $MgO{\cdot}SiO_2$ и кристобалит SiO_2. Эти соединения описываются диаграммой состояния $MgO–SiO_2$ (рис. 3.55), из которой следует, что для улучшения высокотемпературных свойств форстеритовых огнеупоров (температуры деформации под нагрузкой и др.) предпочтительнее иметь составы, содержащие избыток MgO, так как температура эвтектики в этом случае повышается с 1543 до 1850 °С.

Задача технологии получения форстеритовых огнеупоров заключается в том, чтобы перевести энстатит, кристобалит и оксиды железа, получающиеся при обжиге магнийсиликатных пород, в форстерит в результате реакции этих соединений с оксидом магния, который вводят в реакционную смесь в необходимом количестве. При избытке оксида магния в обжигаемых форстеритовых массах происходят следующие химические реакции:

$$MgO{\cdot}SiO_2 + MgO \rightarrow 2MgO{\cdot}SiO_2,$$
$$SiO_2 + 2MgO \rightarrow 2MgO{\cdot}SiO_2,$$
$$Fe_2O_3 + MgO \rightarrow MgO{\cdot}Fe_2O_3,$$
$$4Fe_3O_4 + 6MgO + O_2 \rightarrow 6(MgO{\cdot}Fe_2O_3),$$

(В окислительной среде)

$$Fe_3O_4 + MgO \rightarrow FeO + MgO{\cdot}Fe_2O_3.$$

(В восстановительной среде)

Длительное воздействие восстановительной атмосферы на форстеритовые изделия приводит к разрушению магнезиоферрита и образо-

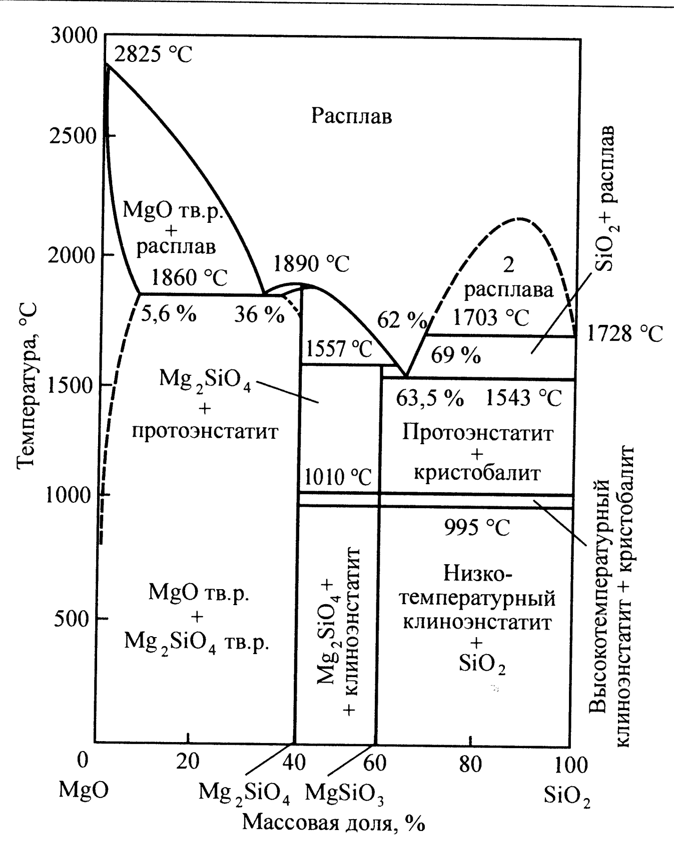


Рис. 3.55. Диаграмма состояния системы $MgO–SiO_2$

ванию оливина, поэтому форстеритовые изделия необходимо обжигать в окислительной среде.

При обжиге некоторых дунитов и талько-карбонатных пород также могут происходить реакции разложения брусита $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$, магнезита $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$, брейнерита $(Mg, Fe)CO_3 \rightarrow MgO + MgO·Fe_2O_3 + CO_2$ (в окислительной среде). В дальнейшем продукты этих реакций могут участвовать в реакциях, приведенных выше. Процесс термического разложения о л и в и н и т а начинается при 1000–1150 °C и завершается при 1450–1500 °C; при этом образующийся вначале Fe_2O_3 при температурах выше 1150 °C превращается в Fe_3O_4. Термический распад с е р п е н т и н и т а начинается при 600–700 °C. Повышение температуры способствует интенсификации перестройки

кристаллической решетки таким образом, что при 1300 °C начинают кристаллизоваться клиноэнстатит и форстерит, но эти фазы остаются еще слабо дифференцированными. После обжига при 1450–1500 °C наблюдаются мелкозернистые агрегаты клиноэнстатитовой группы с включениями зерен форстерита. В т а л ь к е разрушение кристаллической решетки и его дегидратация начинаются при более высокой температуре, чем у серпентинита (при 1000 °C); конечные фазы – клиноэнстатит и кристобалит – совершенно отчетливо наблюдаются только после обжига при 1300–1400 °C. Указанные выше реакции образования форстерита и магнезиоферрита протекают в твердой фазе. Реакция между оксидом магния и кремнеземом начинается при 650°C, первичным продуктом в ней всегда независимо от соотношения исходных материалов является форстерит. Это обусловливается более простым строением его решетки, состоящей из изолированных кремнекислородных тетраэдров с ионами магния, тогда как для образования метасиликата необходимо связывание тетраэдров в цепи. Фазовый состав некоторых обожженных при 1450 °C сырьевых материалов, применяемых при производстве форстеритовых изделий, приведен в табл. 3.26.

***Таблица 3.26.* Фазовый состав сырьевых материалов, обожженных при 1450 °C, %**

Минерал	Дунит	Оливинит	Талько-магнезит	Минерал	Дунит	Оливинит	Талько-магнезит
Форстерит	76	57	55	Магнезиоферрит	12	19	17
Клиноэнстатит	11	18	19	Анортит	–	3	4
				Кордиерит	1	3	5

Хотя реакции образования форстерита и заканчиваются уже при 1450 °C, рост кристаллов форстерита, а следовательно, и спекание форстеритовых изделий происходят исключительно медленно. Форстерит трудно спекается. Этим обусловливается необходимость обжига форстеритовых изделий при высокой температуре (~1650 °C).

На спекание форстеритовых масс на основе талька оказывает очень сильное влияние добавка TiO_2. При одной и той же пористости исходного сырца, равной 39,5 %, после обжига в криптоловой печи образцы без добавки имели открытую пористость 28,6 %, а с добавкой 2 % TiO_2 5–8 %. Механизм действия добавок на спекание зависит от их состава

и количества. Одни добавки при высоких температурах образуют жидкую фазу, другие при спекании в твердой фазе повышают энергетическое состояние материала. Катионы спекающей добавки имеют заряд (валентность) выше, чем у спекаемого материала (оксида). Если при этом ионный радиус катиона спекающей добавки меньше размера пустот в кристаллической решетке спекаемого оксида, то происходят внедрение спекающей добавки в кристаллическую решетку и повышение ее энергетического уровня, что и обусловливает лучшую спекаемость. Влияние диоксида титана на спекание форстерита и многих других материалов объясняется приведенной выше энергетической теорией.

Магнезиоферрит в разных сырьевых материалах, используемых в производстве форстеритовых изделий, может образоваться также по реакции $Mg_2SiO_4 + Fe_2O_3 \rightarrow MgO \cdot SiO_2 + MgO \cdot Fe_2O_3$, которая начинается приблизительно при 1150–1200 °С и протекает практически до конца при 1450 °С. Увеличение объема, обусловливаемое этой реакцией, составляет около 1 %; при этом материал не разрыхляется.

Технология производства форстеритовых изделий. Форстеритовые изделия с использованием магнезиально-силикатного сырья и периклазового порошка производят по схеме, показанной на рис. 3.56.

При производстве изделий из дунитов применяют их предварительный обжиг при 1450 °С, который устраняет последующее разрыхление в обжиге изделий и тем самым способствует повышению их качества. Оксид магния входит в состав шихт в различных количествах в зависимости от состава исходного сырья. Минимальное ее количество должно быть достаточным, чтобы всю кремнекислоту шихты связать в форстерит, а оксиды железа – в магнезиоферрит. В зависимости от сырья эта добавка вводится в количестве 15–25 %. Избыток оксида магния сравнительно с теоретически необходимым количеством обычно повышает качество форстеритовых изделий. Зерновой состав массы для производства форстеритовых изделий должен быть примерно следующим: 50 % фракции 0,5–2,0 мм, 10–15 % 0,09–0,5 мм, 35–40 % мельче 0,09 мм.

Более тонкозернистые порошки плохо прессуются, а грубозернистые трудно спекаются. Для облегчения процесса спекания связку, представляющую собой во всех случаях смесь тонкой фракции магнезиально-силикатного компонента и оксида магния, лучше получать совместным помолом в трубной мельнице.

Влажность форстеритовых масс составляет 3,0–4,0 % при добавке ЛСТ в количестве 0,5–1,0 % на сухую массу. Давление прессования

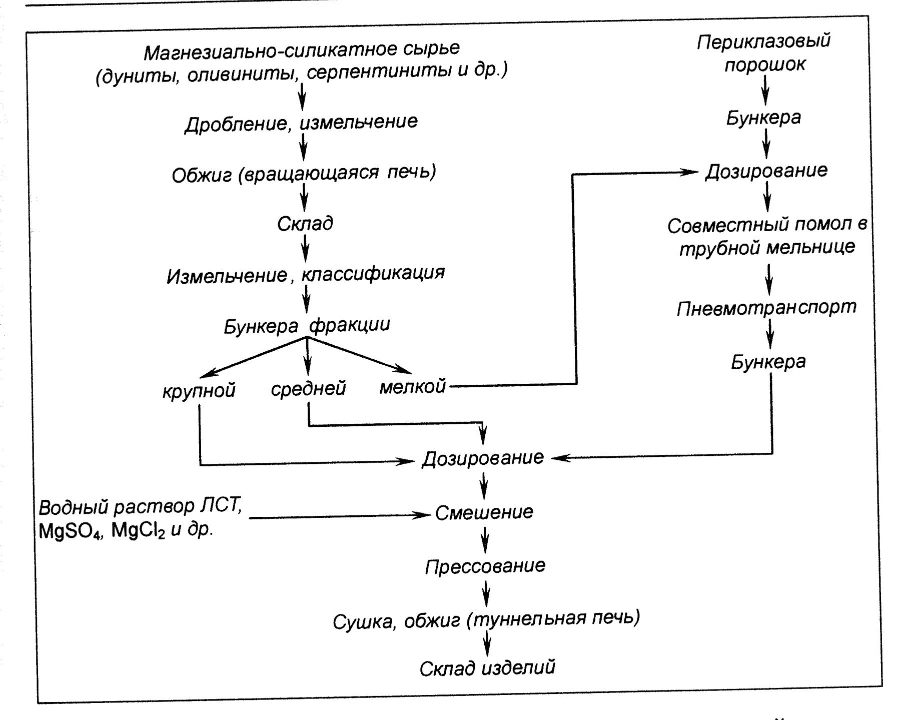


Рис. 3.56. Схема производства форстеритовых изделий

должно быть в пределах 80–100 МПа, кажущаяся плотность сырца 2,55–2,60 г/см³. Форстеритовые массы прессуются труднее магнезитовых, так как у первых коэффициенты сжимаемости выше, чем у периклаза. Прессование форстеритовых изделий осуществляют на гидравлических прессах.

Сушка форстеритового сырца, как показала практика, не требует особого режима и может быть успешно осуществлена в туннельных сушилах на печных вагонетках до требуемой влажности 0,5 % в течение 20–24 ч. Высушенный сырец характеризуется высоким пределом прочности при сжатии, превышающем 10 МПа. Обжигают изделия в туннельных печах при 1550 °С.

Изделия с большим избытком MgO, полученные из шихты, содержащей 70 % магнезита и 30 % дунита, называют периклазофорстеритовыми. Они характеризуются большими прочностью и плотностью. Изделия с содержанием хромита называют хромофорстеритовыми. Они являются термостойкими.

Свойства форстеритовых изделий. Минерал форстерит имеет большую анизотропию температурного коэффициента линейного расширения по осям: x – $13{,}6 \cdot 10^{-6}$, y – $22 \cdot 10^{-6}$ и z – $7{,}6 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, что обусловливает низкую термостойкость этих огнеупоров. Форстеритовые огнеупоры обладают пределом прочности при сжатии 25–30 МПа; открытой пористостью 22–28 %; температурой начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1610–1620 °С, разрушения 1650–1720 °С, температурным коэффициентом линейного расширения в интервале 20–800 °С $11{,}5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, газопроницаемостью 1,0 $мкм^2$, термостойкостью 7 воздушных теплосмен.

3.5. Шпинелидные огнеупоры (периклазохромитовые и хромопериклазовые)

3.5.1. Определение

Хромопериклазовыми и периклазохромитовыми называют огнеупоры, получаемые из хромита и спеченного периклаза, огнеупорной основой которых служат периклаз и хромошпинелиды. Эти огнеупоры составляют группу периклазошпинелидных огнеупоров. Периклазохромитовые огнеупоры подразделяют на собственно периклазохромитовые (ПХ) и периклазошпинелидные (ПШ)[1]. В хромопериклазовых огнеупорах содержится более 20 % Cr_2O_3 и более 40 % MgO, в периклазохромитовых более 55 % MgO и более 8 % Cr_2O_3. Такое подразделение чисто условно, и иногда все изделия из хромита и периклаза называют хромопериклазовыми.

3.5.2. Хромит (хромистый железняк)

Название хромит относится как к минералу состава $(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Al)_2O_3$, так и к горной породе, содержащей большое количество (~80 %) этого минерала. Минералы, отвечающие общей формуле $(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Al)_2O_3$, называют также хромшпинелидами. По составу различают следующие виды хромшпинелидов: собственно хромит $FeO \cdot Cr_2O_3$ (в чистом виде встречается очень редко), алюмохромит $FeO \cdot (Cr, Al)_2O_3$, магнохромит $(Mg, Fe)O \cdot Cr_2O_3$ и хромпикотит $(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Al)_2O_3$. В этих хромшпинелидах отдельные шпинели находятся в виде твердых растворов. Это объясняется тем, что все соединения группы $MeO \cdot Me_2O_3$, кристаллизующиеся в кубической системе, имеют одну и ту же структуру и близкие значения постоянных кристаллических решеток (0,81–0,83 нм) вследствие близости ионных радиусов входящих в них катионов. Химический состав природных хромшпинелидов неоднороден, %: Cr_2O_3 18–62, FeO 10–20, MgO 6–16, Al_2O_3 менее 33, Fe_2O_3 2–3. Кроме того, в виде изоморфных примесей в них иногда присутствуют, %, менее: TiO_2 2, V_2O_3 0,2, MnO 1,0, NiO 0,l, CoO 0,01, CaO 2.

[1] Технология периклазошпинелидных изделий впервые была разработана А.П. Панариным (комбинат «Магнезит»), и в настоящее время периклазошпинелидные огнеупоры производят во многих странах.

Хромитовые руды подразделяют на следующие группы в зависимости от содержания Cr_2O_3. Первая группа хромитовых руд содержит Cr_2O_3 в количестве мнее 40 %, вторая – от 40 до 45 %, третья – от 45 до 50 %, четвертая – более 50 %. Твердость хромитовых руд 5,5–7,5, истинная плотность 4,0–4,8 $г/см^3$. Цвет черный, блеск металлический, черта бурая, сингония кубическая. Хромшпинелиды встречаются почти исключительно в магматических ультраосновных породах в виде вкраплений и сплошных скоплений. Температура плавления хромита 2180 °С. Примеси в хромитовых рудах: змеевик (гидросиликат магния), оливин, хромсодержащие хлориты и др. – снижают огнеупорность руды (рис. 3.57). Другая еще более вредная примесь – хлорит, или гидроалюмосиликат магния, – присутствует часто вместе со змеевиком. Чистый хромит при нагревании не претерпевает каких-либо существенных изменений и сохраняет почти полное постоянство объема вплоть до 1700 °С. При более высоких температурах он дает небольшую усадку.

Для производства огнеупоров пригодны руды с содержанием Cr_2O_3 не менее 33 %. Руды с меньшим ее содержанием сильно загрязнены силикатами и для производства огнеупоров непригодны. Важнейшие месторождения хромитовых руд расположены на Урале и в Казахстане. Наиболее ценные из них Донское (Кимперсайское) на восточном склоне южной части Урала и Сарановское на Западном Урале (табл. 3.27).

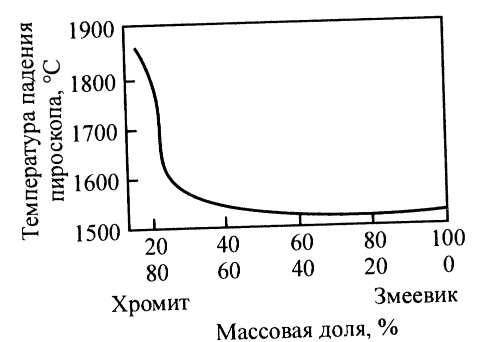


Рис. 3.57. Огнеупорность смесей хромит–змеевик

***Таблица 3.27.* Химический состав хромитов**

Хромит	Массовая доля, %						
	SiO_2	Al_2O_3	FeO+ +Fe_2O_3*	CaO	MgO	Cr_2O_3	$\Delta m_{прк}$
Кимперсайский	4,32–9,14	9,18–15,98	12,42–16,56	0,24–1,64	11,08–18,42	48,36–55,19	1,24–3,70
Сарановский	4,48–14,59	15,49–21,66	10,40–19,33	0,84–2,01	13,48–14,73	34,32–39,75	1,56–2,58

* В пересчете на Fe_2O_3.

Хромшпинелидная часть этих руд представлена хромпикотитом, нерудная часть – смесью змеевика и хлорида $(Mg, Fe)_{4,75}Al_{1,25}\cdot[Si_{2,75}Al_{1,25}O_{10}]\cdot(OH)_8$ с преобладанием змеевика. Другие примеси – это халцедон, гематит, карбонаты. Руды обоих месторождений существенно различаются по своим физическим свойствам и структуре в природном состоянии. Сарановская руда имеет массивную каменистую структуру. Физическое состояние кимперсайских руд менее постоянно: в них встречаются также порошкообразные и рыхлые руды. Для производства огнеупоров нормальных типоразмеров сарановский хромит должен содержать не менее 33 % Cr_2O_3, не более 9 % SiO_2 и 1,5 % CaO, для производства сводовых изделий – не менее 36 % Cr_2O_3 и не более 7 % SiO_2, 1,3 % CaO. Хромит должен быть представлен в виде кусков размером около 100 мм.

Кимперсайский хромит по внешнему виду и химическому составу обычно делят на 4 группы. Первая группа – массивные плотные руды, содержащие 85–95 % хромшпинелида с размерами зерен (кристаллов) 0,5–2,0 мм. В этих рудах содержится более 49 % Cr_2O_3, менее 6 % SiO_2, 15 % FeO + Fe_2O_3 (в пересчете на Fe_2O_3) и 0,1–1,0 % CaO. Вторая группа – вкрапленные плотные руды, содержащие 75–80 % хромшпинелида с размерами зерен 0,5–2,0 мм. В этих рудах содержится 45–49 % Cr_2O_3; 6–8 % SiO_2, 0,1–1,0 % CaO. Третья группа – рыхлые руды, содержащие 55–75 % хромшпинелида с размерами зерен 2–3 мм. Такие руды содержат 35–45 % Cr_2O_3, менее 15 % SiO_2, менее 12 % (FeO + Fe_2O_3) в пересчете на Fe_2O_3 и менее 4 % CaO. Четвертая группа – ожелезненный хромит, содержащий Cr_2O_3 и SiO_2 в весьма непостоянном количестве. Для производства огнеупоров по общепринятым схемам пригодны только хромиты первой и второй групп. Кимперсайская хромитовая руда, применяемая для изготовления хромопериклазовых огнеупоров, должна содержать более 48 % Cr_2O_3, менее 7 % SiO_2, менее 15 % (FeO+Fe_2O_3) в пересчете на Fe_2O_3 и менее 1,3 % CaO. Кимперсайские хромиты обогащают. Технологическая схема предусматривает двухстадийное обогащение этих руд: в тяжелых суспензиях и отсадку, и концентрацию на столах. При таком способе обогащения хромитовый концентрат, предназначенный для огнеупорной промышленности, в среднем содержит 57 % Cr_2O_3, 2 % SiO_2 и 0,5 % CaO.

Периклазошпинелидные изделия, полученные из обычных периклазовых порошков и обогащенного кимперсайского хромита, обладают повышенными температурой начала деформации под нагрузкой (1630 против 1590 °С) и термостойкостью (10 теплосмен против 7 у рядовых изделий). Для периклазошпинелидных изделий, полученных при соотношении тонкомолотого обогащенного хромита и магнезита 90:10, термостойкость повышается от 10 до 18 при среднем значении 14 теплосмен. Периклазошпинелидные огнеупоры из обогащенного хромита по структуре близки к изделиям с прямой связью между кристаллами периклаза и шпинелей. Они содержат 7–8 % силикатов вместо 11 % у рядовых изделий.

3.5.3. Физико-химические основы производства шпинелидных огнеупоров

При производстве хромопериклазовых изделий периклаз взаимодействует с хромитом и неогнеупорные примеси, присутствующие в хромите, переходят в огнеупорные соединения в результате реакций с избытком периклаза. Змеевик $3MgO\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O$ хромитовой руды при обжиге теряет воду при 650–700 °С и разлагается при 1000–1100 °С с образованием при 1350–1450 °С метасиликата магния $MgO\cdot SiO_2$ и ортосиликата магния (форстерита) $2MgO\cdot SiO_2$ с температурой плавления 1557 и 1890°С соответственно. Эти процессы отражает реакция

$$3MgO\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O \rightarrow 2MgO\cdot SiO_2 + MgO\cdot SiO_2 + 2H_2O.$$

Дегидратация змеевика сопровождается его большим разрыхлением. В присутствии оксида магния происходит реакция образования форстерита

$$MgO\cdot SiO_2 + MgO \rightarrow 2MgO\cdot SiO_2.$$

Скорость этой реакции зависит от дисперсности реагирующих веществ, их структурных дефектов и температуры.

Взаимодействие хромита с периклазом приводит к замещению в хромите закиси железа оксидом магния, поскольку MgO имеет более основной характер, чем FeO, в соответствии с реакцией

$$(Fe_n, Mg_m)\cdot(Cr, Al)_2O_4 + MgO \rightarrow (Fe_{n-1}\ Mg_{m+1})\cdot(Cr, Al)_2O_4 + FeO.$$

При этом объем уменьшается на 0,5 %. Эта реакция при 1450 °C зависит от крупности реагирующих частиц, что видно из данных, представленных ниже:

Размер частиц, мм:			
хромита	0,1	1,5	0,1
спекшегося периклаза	0,1	0,1	1,5
Относительное связывание MgO, %	100	87	18

По своему строению хромшпинелид относится к автоизоморфным твердым растворам. Дефектность его решетки заключается в том, что большие по размеру катионы Me^{2+} занимают большие октаэдрические пустоты. Ион Cr^{3+} с конфигурацией d^3 имеет явное отклонение к октаэдрическим положениям.

В кубической элементарной ячейке нормальной шпинели имеются 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических пустоты, из них заполнены катионами только 8 тетраэдрических (*A*-узлы) и 16 октаэдрических (*B*-узлы). Распределение катионов в хромшпинелиде является либо нормальным, либо смешанным, т. е. катионы Me^{2+} находятся частично в *A*-, частично в *B*-положениях. Степень обращенности, зависящая от размера ионных радиусов, электронной конфигурации и электростатической энергии шпинелидной решетки, для хромшпинелидов составляет 0,68–0,70. Отношение MeO/Me_2O_3 находится в пределах 0,9–0,12, изоморфизм в нем между Mg^{2+} и Fe^{2+} непрерывен, а Cr^{3+} замещается на Fe^{3+} до 25,6 %, на Al^{3+} – до 24,6 %, т. е. соотношение октаэдров, занятых Me^{3+}, Cr^{3+}: Fe^{3+}: Al^{3+} = 2:1:1; для кимперсайского хромита это соотношение составляет соответственно 2,2÷30,9:1:0,8÷5,6. В тетраэдрах элементарной ячейки хромшпинелида находятся 5–6 ионов Mg^{2+} и 2–3 иона Fe^{2+}, в октаэдрах на 12–13 ионов Cr^{3+} приходится 2–3 иона Al^{3+} и 1 ион Fe^{3+}.

Поскольку в составе хромшпинелида имеются катионы переменной валентности (Fe, Cr), изоморфно в его ячейку могут входить катионы марганца и титана, размеры которых меняются (табл. 3.28). Заряд катионов переменной валентности определяется парциальным давлением кислорода в газовой фазе, контактирующей с хромшпинелидом. В окислительной среде образуются катионные (дефицит катионов), в восстановительной – анионные вакансии (дефицит анионов);

в первом случае кислород встраивается в решетку, во втором – выходит из нее.

Таблица 3.28. **Заряд и размеры катионов некоторых металлов**

Катион	Ионные радиусы*, Å, в зависимости от валентности			Объем катионов, Å³, в зависимости от валентности			Увеличение объема, %	
	+2	+3	+4	+2	+3	+4	$Me^{3+}\rightarrow Me^{2+}$	$Me^{4+}\rightarrow Me^{3+}$
Fe	0,80	0,67	–	2,14	1,26	–	69,8	–
Cr	0,83	0,64	–	2,39	1,10	–	118,2	–
Mn	0,93	0,70	0,52	3,16	1,44	0,59	119,4	–
Ti	0,78	0,69	0,64	1,99	1,38	1,09	44,2	26,6

* По Белову и Бокию.

Оксиды, у которых ионный радиус катиона значительно меньше ионного радиуса кислорода, спекаются значительно лучше, когда в них имеется дефицит анионов. Поэтому спекание в присутствии катионов Fe^{3+} в окислительной среде по сравнению с восстановительной хуже.

В системе $MgO–Cr_2O_3$ (рис. 3.58) обнаружено одно соединение – магнезиохромит $MgO\cdot Cr_2O_3$ с температурой плавления около 2400 °C, образующее твердые растворы с периклазом.

На связывание оксида магния очень сильно влияет размер частиц спеченного периклаза. Получающаяся по реакции FeO при нагреве ниже температуры инверсии оксидов железа в окислительной среде переходит в оксидную форму $FeO \xrightleftharpoons{1380\ ^\circ C} Fe_2O_3$, которая с оксидом магния образует магнезио-

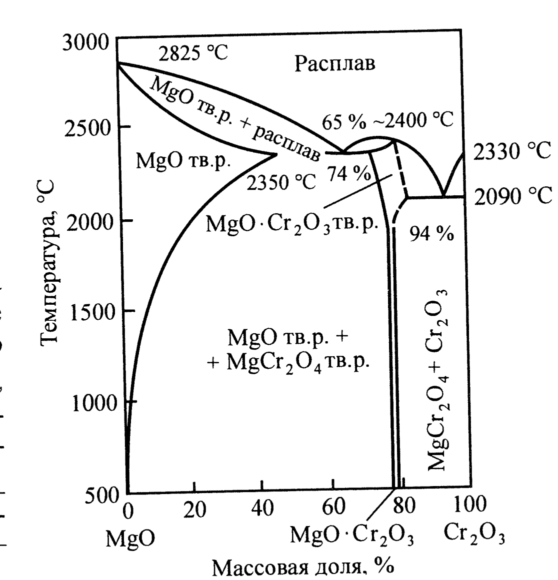


Рис. 3.58. Диаграмма состояния системы $MgO–Cr_2O_3$

феррит $MgO \cdot Fe_2O_3$. Оксидное железо может реагировать также с форстеритом, образуя метасиликат магния и магнезиоферрит: $2MgO \cdot SiO_2 + Fe_2O_3 \rightarrow MgO \cdot SiO_2 + MgO \cdot Fe_2O_3$. При избытке оксида магния метасиликат переходит в форстерит.

Если в хромите содержится только змеевик, то в результате приведенных выше реакций при достаточном содержании MgO в шихте весь исходный материал может быть переведен в высокоогнеупорные хромшпинелиды и форстерит. Хромит при взаимодействии с периклазом также образует форстерит и шпинелиды ($MgO \cdot Fe_2O_3$ и $MgO \cdot Al_2O_3$). В табл. 3.29 приведены некоторые свойства минералов, присутствующих в хромопериклазовых изделиях.

***Таблица 3.29.* Свойства минералов, входящих в состав хромопериклазовых изделий**

Минерал	Среднее значение ТКЛР, 10^{-6} °С$^{-1}$	Молекулярный объем, м^3/моль	Температура плавления, °С
Периклаз MgO	14,1	11,3	2800
Благородная шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$	8,6	39,7	2135
Герцинит $FeO \cdot Al_2O_3$	9,0	39,6	1440*[1]
Шпинель $MgO \cdot Cr_2O_3$	9,0	43,6	2330
Хромит $FeO \cdot Cr_2O_3$	8,5	44,8	2180
Магнезиоферрит $MgO \cdot Fe_2O_3$	12,8	44,4	1750*[1]
Магнетит $FeO \cdot Fe_2O_3$	15,3	44,5	1538
Форстерит $2MgO \cdot SiO_2$	11,9	–	1890
Монтичеллит $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$	12,5	–	1498*[2]

*[1] Разлагается.
*[2] Плавится инконгруэнтно (по Корякину).

Ниже представлены наиболее легкоплавкие точки в системах шпинель – силикаты, °С:

$MgO \cdot Fe_2O_3 – 2MgO \cdot SiO_2$ 1670
$MgO \cdot Fe_2O_3 – 2CaO \cdot SiO_2$ 1330
$MgO \cdot Al_2O_3 – MgO \cdot SiO_2$ 1730
$MgO \cdot Al_2O_3 – CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ 1330
$MgO \cdot Al_2O_3 – 2CaO \cdot SiO_2$ 1370

Силикаты кальция оказывают наиболее вредное влияние на огнеупорность изделий, поэтому SiO_2 и CaO для хромопериклазовых изделий являются основными вредными примесями. Получающийся при обжиге периклазового порошка магнезиоферрит обладает сравнительно невысокой температурой плавления (разлагается при 1750 °С), поэтому стремятся получить более высокоогнеупорные шпинелиды.

Характер связи катионов Fe^{3+} с кислородом в шпинелидах изменяется в зависимости от координационного числа. В тетраэдрических положениях при этом частично образуется ковалентная связь, тогда как в октаэдрических связь имеет ионный характер. Константы скорости реакций образования шпинелей в системе $MgO–FeO–Fe_2O_3–Cr_2O_3–Al_2O_3–SiO_2$ заметно различаются. Это определяет порядок образования соответствующих соединений в шихте, а не величины ΔG. Герцинит ($FeO \cdot Al_2O_3$) образуется при 1400 K со скоростью в 9 раз большей, чем $MgOAl_2O_3$; подобное или еще большее различие в скоростях существует и у других магнезиальных и железистых шпинелей.

Для процессов, протекающих в системе $MgO–FeO–Fe_2O_3–Cr_2O_3–Al_2O_3–SiO_2$, характерны реакции замещения в шпинелидах, которые протекают в основном по двум схемам (I и II):

по схеме I: $A\,R_2O_4 + B\,O = B\,R_2O_4 + A\,O$,

по схеме II: $A\,X_2O_4 + Y_2O_3 = A\,Y_2O_4 + X_2O_3$,

где A и B – Mg^{2+} или Fe^{2+}; R, X и Y – Fe^{3+}, Cr^{3+} или Al^{3+}.

Реакции, протекающие по обеим схемам, обратимы, а реакция по схеме II может не сопровождаться полным выделением X_2O_3 из-за частичного его перехода в твердый раствор $A\,Y_2O_4$. Реакция по схеме I характерна для производства и службы хромопериклазовых огнеупоров.

Термодинамические расчеты изменения ΔG при протекании реакции (без образования твердых растворов) с оксидом магния

$$MgO + Fe^{2+}R_2^{3+}O_2 \rightarrow Mg^{2+}R_2^{3+}O_4 + FeO,$$

где R^{3+} – Fe^{3+}, Cr^{3+} или Al^{3+} показывает, что в действительности реакция протекает по уравнению с образованием вюститовой и шпинелидной фаз:

$$MgO + Fe^{2+}R_2^{3+}O_4 \rightarrow \underbrace{(Mg_x Fe_{1-x}^{2+})O}_{\text{Вюститовая фаза}} + \underbrace{(Mg_{1-x} Fe_x^{2+})R_2^{3+}O_4}_{\text{Шпинелидная фаза}}.$$

Равновесие этой реакции происходит тогда, когда достигается равенство химических потенциалов Mg^{2+} (или Fe^{2+}) в вюститовой и шпинелидной фазах. Гомогенный твердый раствор между MgO и хромшпинелидом имеет состав $Mg(Fe_{0,20}^{3+}Cr_{0,55}^{3+}Al_{0,25}^{3+})_2O_4$ с температурой плавления около 2080°С.

Синтез шпинелей из чистых оксидов в указанной многокомпонентной системе сопровождается увеличением объема ΔV, что видно из данных, представленных ниже:

Шпинель	$FeCr_2O_4$	$MgAl_2O_4$	$MgCr_2O_4$	$FeAl_2O_4$	$MgFe_2O_4$	$FeFe_2O_4$
ΔV, %	8,3	7,9	7,4	5,4	4,6	4,3

Применение в качестве связки шпинелидов, отвечающих общим формулам $Mg(Al_{1-x}, Cr_x)_2O_4$, $MgO{\cdot}Al_2O_3$, $MgAl_{1,6}Cr_{0,4}O_4$, $MgAlCrO_4$, $MgAl_{0,4}Cr_{1,6}O_4$, $MgO{\cdot}Cr_2O_3$, при некоторых условиях существенно улучшает свойства магнезиальных изделий. Образовавшиеся шпинели $MgCr_2O_4$ и $MgFe_2O_4$ в интервале 800–1400°С вследствие взаимодиффузии ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} дают твердые растворы замещения переменного состава без видимого разрыхления структуры. При более высоких температурах (>1600°С и особенно >1750°С) происходит разложение $MgFe_2O_4$, в результате чего выделяется кислород, разрыхляется структура, что четко наблюдается в крупнозернистых и высокообожженных изделиях. Относительное количество разложившегося $MgFe_2O_4$ обратно пропорционально содержанию в смеси $MgCr_2O_4$, которая в какой-то степени стабилизирует магнезиоферрит.

Исходя из диаграммы состояния MgO–хромит следует, что при охлаждении составы первично кристаллизующихся фаз будут изменяться вследствие различной растворимости оксидов трехвалентных металлов в оксиде магния (рис. 3.59). При охлаждении происходит разложение сложного твердого раствора типа $MgO{\cdot}(Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+})_2O_3$ с образованием вторичного шпинелида сложного состава. Так, в периклазе при 1400, 1600 и 1800 °С растворяется соответственно 5, 20 и 30 % хромшпинелида. Образовавшиеся твердые растворы представляют собой магнезиовюстит, имеющий решетку MgO, в котором катионы Mg^{2+} замещены на катионы Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}. В соответствии с растворимостью индивидуальных оксидов (рис. 3.60) наблюдается такая же растворимость соответствующих шпинелей в периклазе. Количество шпинелида, растворенного в периклазе с переходом от $MgCr_2O_4$ к $MgAl_2O_4$, уменьшается. Термостойкость

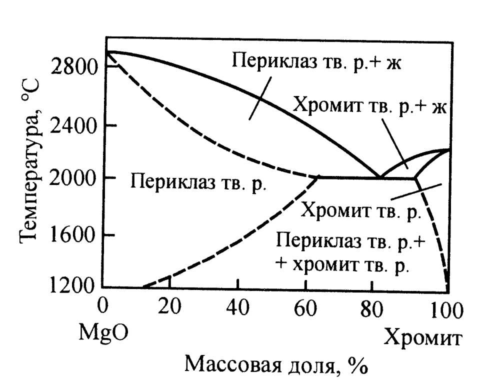


Рис. 3.59. Псевдобинарная диаграмма состояния MgO–хромит

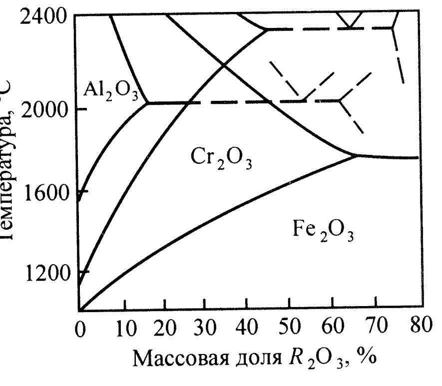


Рис. 3.60. Растворимость полуторных оксидов в периклазе

изделий при этом снижается, поскольку выделяющаяся $MgAl_2O_4$ располагается в виде прослоек между кристаллитами периклаза, а $MgCr_2O_4$ – внутри кристаллитов. В первом случае прослойки $MgAl_2O_4$ компенсируют напряжения на границах фаз и препятствуют распространению трещин, в то время как $MgCr_2O_4$ создает в MgO локальные напряжения.

В системе $MgO–Mg(Al_{1-x}, Cr_x)_2O_4$ пористость снижается и прочность повышается, когда шпинелид синтезирован при минимально возможной температуре, но при условии полного протекания синтеза. Шпинелид низкотемпературного синтеза в количестве 5–10 % образует твердый раствор с периклазом и активизирует рекристаллизационное спекание. Избыток шпинелида препятствует спеканию и ухудшению свойств изделий. Состав шпинелида при оптимальном его количестве также существенно влияет на свойства: изменение состава в направлении от магнезиальноглиноземистой шпинели к магнезиохромиту снижает прочность и термостойкость. С точки зрения получения максимальной термостойкости хромит – наиболее желательный компонент в смеси с магнезитом. Ни спеченный периклаз, ни хромит отдельно нетермостойки. Их сочетание при высоких температурах создает микротрещиноватую структуру, так как периклаз дает усадку, а хромит не дает, что и обусловливает высокую термостойкость периклазохромитовых изделий.

Важным вопросом технологии шпинелидных огнеупоров является характер связи зерен периклаза и хромита. При высокотемпературном обжиге (>1750 °С) чистых продуктов периклаза (99,8 % MgO) и хромита (>62 % Cr_2O_3) формируются прямые связи между исходными кристаллами и продуктами их взаимодействия. Образование прямых связей зависит от химического состава и количества примесных фаз, температуры обжига и в некоторых пределах может регулироваться подбором состава жидкой фазы из условия $\gamma_{11} < 2\gamma_{12}$.

3.5.4. Технология производства и свойства шпинелидных огнеупоров

Производство обожженных изделий. Кривые на рис. 3.61 показывают изменение свойств изделий в зависимости от количества в них хромита и периклаза при прочих одинаковых условиях производства. Оптимальное содержание хромита и спеченного периклаза для получения изделий с максимальной термостойкостью соответствует отношению 30:70.

При службе в сводах мартеновских печей периклазохромитовые изделия с 20–30 % хромита более стойки, чем те, которые содержат большее его количество (65–70 %). Изделия, содержащие 30 % хромита, имеют следующий фазовый состав, %: периклаз 58, магнезиоферрит 14, хромшпинелиды 17, форстерит 6 и монтичеллит 5. В изделиях с 60 % хромита резко возрастает содержание хромшпинелидов в результате обменной реакции хромита с оксидом магния, сопровождающейся ростом и разрыхлением материала.

Характерной особенностью зернового состава термостойких периклазохромитовых изделий марки ПХ является отсутствие в нем фракций хромита мельче 0,5 мм. Периклазовый порошок, наоборот, вводят преимущественно в виде фракции мельче 1,0 мм. Термостойкие изделия марки ПШ изготовляют из шихты, содержащей 30–50 %

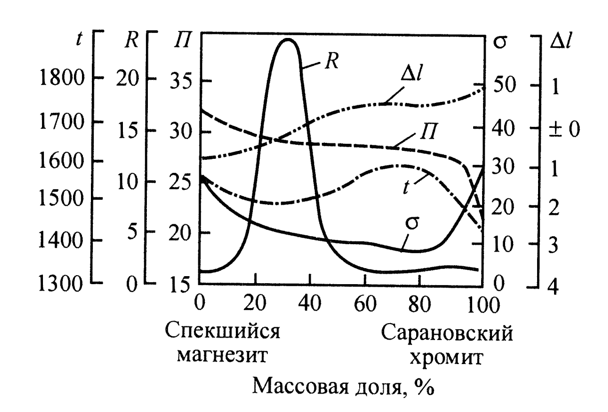


Рис. 3.61. Изменение свойств обожженных хромопериклазовых огнеупоров:

t – температура начала деформации под нагрузкой, °С; *R* – термостойкость, водяные теплосмены; *П* – открытая пористость, %; σ – предел прочности при сжатии, МПа; Δ*l* – дополнительная усадка при 1600 °С и выдержке 2 ч, %

крупных фракций периклазового порошка и тонкоизмельченной смеси хромита и периклаза в соотношении периклаз : хромит, равном 60:40.

В присутствии оксида магния происходит реакция с уменьшением объема на 0,5 %: $FeCr_2O_4 + MgO = MgCr_2O_4 + FeO$. Затем в окислительной среде идет реакция $2FeO + MgO + 1/2O_2 = MgFe_2O_4$, которая сопровождается увеличением объема на 24,3 % и вызывает образование на изделиях трещин и посечек. Поэтому выгодно FeO окислять до Fe_2O_3 при одновременном образовании магноферрихромита: $2FeCr_2O_4 + 3MgO + 1/2O_2 = 3Mg(Cr, Fe)_2O_4$. В этом случае увеличение объема составит только 6,6 %. Скорость этой реакции в различной степени зависит от размера зерен оксида магния и хромита. Для полноты реакции выгоднее MgO применять в виде тонкой фракции.

Зерновой состав шихты влияет на завершение процессов минералообразования в обжиге и в службе изделий. В периклазохромитовых изделиях, получаемых из крупнозернистого хромита, вторичные шпинелиды близки к составу магнезиоферрита с температурой плавления 1800 °С. В периклазошпинелидных изделиях вторичные шпинелиды близки к составу магнохромита с температурой плавления 2100 °С. Вторичные шпинелиды, образующиеся в периклазошпинелидных изделиях, устойчивы при высоких температурах к воздействию оксидов железа. Даже после поглощения 30 % магнетита они сохраняют температуру плавления выше 1900 °С. Такие шпинелиды в отличие от магнезиоферрита устойчивы к воздействию переменной окислительной и восстановительной среды. При взаимодействии с оксидами железа они мало подвержены инверсии, приводящей к объемному изменению и разрушению исходной структуры огнеупора.

Перерождение периклазовой связки активно развивается в такой последовательности: периклаз → хромпикотит → магнезиоферрит → → магнетит с понижением температуры плавления с 2800 до 1600 °С. Перерождение хромшпинелидной связки протекает менее активно и в иной последовательности: магнезиальный хромит → магноферрихромпикотит; при этом шпинель обычной структуры превращается частично в обращенную с понижением температуры плавления с 2100 до 1900 °С. По этой причине изделия марки ПШ более шлакоустойчивы, но менее термостойки. Сочетание свойств получается при комбинированном зерновом составе шихты. *Вариант 1:* хромит фракции 3–1 мм 15–21 %, периклазовый порошок фракции мельче 2 мм 51–52 %, тонкомолотая периклазохромитовая смесь 34–27 %; состав смеси: 65 % периклаза и 35 % хромита. *Вариант 2:* периклаз фракции 3–1 мм 35–40 %, периклазовый порошок фракции мельче 1 мм 25–35 %, тонкомолотая хромитопериклазовая смесь 32–36 %; состав смеси: 20–30 %

периклаза и 70–80 % хромита. Смешение компонентов шихты осуществляют в смесителях фирмы «Айрих». Влажность массы 3,0–3,5 %.

Хромопериклазовые изделия трудно спекаются при обжиге, поэтому для получения плотных изделий исключительно важно получать плотный сырец. Сырец прессуют под давлением 150 МПа. Известно, что при повышении давления более 150 МПа пористость сырца существенно не уменьшается, но при этом проявляется его упругое расширение. Введение в состав массы ЛСТ уменьшает начальную пористость и способствует уплотнению массы при прессовании. Присутствие силикатов в хромопериклазовых массах усложняет их прессование вследствие значительно большего коэффициента объемного сжатия, чем у шпинелидных. Широкое распространение для прессования изделий из периклазового порошка и хромита получил гидравлический пресс фирмы «Лайс». Обжигают изделия в туннельных печах при температурах от 1650 до 1750 °С.

В зависимости от содержания хромитовой руды выпускают периклазовые изделия, в которых Cr_2O_3 находится в пределах 7–15 %, и хромитопериклазовые с 15–22 % Cr_2O_3. Периклазовые изделия предназначены в основном для кладки сводов сталеплавильных печей и относятся к термостойким изделиям. Они имеют открытую пористость от 16 до 22 %, предел прочности при сжатии от 25 до 37,5 МПа, температуру деформации под нагрузкой 0,2 МПа не ниже 1500 °С, термостойкость (1300 °С – вода) не менее 3 теплосмен. Хромитопериклазовые изделия имеют открытую пористость от 20 до 25 %, предел прочности при сжатии от 20 до 30 МПа, температуру начала размягчения не ниже 1500 °С, термостойкость (1300 °С – вода) не менее 2 теплосмен. Изделия предназначены для кладки металлургических и других высокотемпературных агрегатов.

Производство изделий из электроплавленых периклазохромитовых и хромитопериклазовых порошков. Эффективным методом повышения качества стали является внепечное вакуумирование. Широкое распространение получило порционное и циркуляционное вакуумирование, вакуумирование в ковше и в струе. Наиболее стойкими в футеровке вакуум-камеры являются огнеупоры системы $MgO–Cr_2O_3–Al_2O_3$. Оксид магния входит в состав огнеупоров для вакуумирования стали как наиболее устойчивый по отношению к оксидам железа и основным шлакам. Оксид хрома увеличивает термостойкость. Роль оксида алюминия заключается в следующем. Жидкие шлаки в условиях вакуума глубоко проникают в поры огнеупора и образуют форстерит и монтичеллит. Образование форстерита и его кристаллизация сопровождаются значительным увеличением объема твердой фазы по сравнению с исходным шлаковым расплавом, что приводит к появлению трещин и сколов. В системе $MgO–CaO–Al_2O_3$ (Cr_2O_3)–SiO_2 при содержании Al_2O_3 или Cr_2O_3 около 20 % область кристаллизации форстерита сокращается. Учитывая идентичность поведения Al_2O_3 и Cr_2O_3 в реакции образования форстерита, состав огнеупоров, используемых для футеровки агрегатов для вакуумирования стали, может располагаться в системе $MgO–Cr_2O_3$.

Спеченные изделия выпускают из плавленых периклазохромита и хромитопериклаза. Периклазохромит и хромитопериклаз плавят в электропечах с использованием периклазового спеченного порошка фракции 3–0,5 мм и хромовой руды или хромконцентрата фракции мельче 1 мм. Для изготовления периклазохромита используют 65–85 % периклазового порошка и 15–35 % хромитовой руды или хромконцентрата; для изготовления хромитопериклаза содержание соответствующих компонентов составляет по 40–60 %. Схема обработки блока после плавки и получения порошков аналогична схеме обработки блока плавленого периклаза. Химический состав периклазохромита, %: SiO_2 менее 1,3, Fe_2O_3 3,4–4,5, Al_2O_3 0,9–1,8, Cr_2O_3 8–12, CaO 0,9–1,3, MgO 82,0–90,1.

В технологии производства изделий применяют плавленый периклазохромит фракции 3–1 мм. Увеличение предельного размера зерен плавленого периклазохромита до 5 мм и применение тонкомолотой составляющей в количестве 20–25 % увеличивает термостойкость изделий. Шихта состоит из плавленых и хромсодержащих порошков. Составы шихт приведены в табл. 3.30.

***Таблица 3.30.* Составы шихт**

Компонент шихты	Содержание компонента, %	
	в шихте 1	в шихте 2
Плавленый периклазохромит фракции, мм:		
3–1	28–34	63–67
1	28–34	8–12
Хромитовая руда или хромконцентрат фракции 3–1 мм	4–10	–
Тонкомолотый плавленый:		
периклазохромит	–	23–27
периклаз	28–34	–

В небольших количествах (~15 %) в составы некоторых масс вводят порошки плавленого хромконцентрата. Массу готовят в смесителе

СМ-842 либо фирмы «Айрих», в качестве временной связки служат водные растворы ЛСТ. Готовая масса должна иметь влажность не менее 1,2 %. Изделия прессуют на прессах фирмы «Лайс» или на прессах НБФ-1738. Давление прессования не менее 150 МПа, на прессах НБФ-1738 – при 4–8 ударах пуансона. Плотность сформованного сырца около 3,2 г/см^3. Обжиг изделий производится в туннельной печи при 1870–1990 °С.

Производство безобжиговых изделий. Незначительная усадка периклазохромитового и хромитопериклазового сырца при обжиге послужила основанием для разработки технологии изготовления безобжиговых изделий. При производстве безобжиговых огнеупоров химический состав шихты остается примерно таким же, как и для соответствующих обожженных изделий. В зерновом составе ограничивают содержание мелких фракций, так как увеличение содержания фракций мельче 0,88 мм более 30 % вызывает усадку изделий в службе. Для снижения усадки изделий в службе при их производстве необходимо применять хорошо спеченный, возможно более плотный периклазовый порошок. В качестве клеящей добавки обязательно используют ЛСТ (1,5–2,5 % на сухую массу шихты) или химические связки.

Особо важным условием получения качественных безобжиговых изделий считают применение высокого давления прессования (80–100 МПа). Отпрессованные изделия сушат при температуре теплоносителя 120 °С, после чего они готовы к употреблению. Их остаточная влажность составляет около 0,5 %. Готовые изделия вполне морозостойки и транспортабельны. Интерес представляют армированные безобжиговые хромопериклазовые изделия в металлических кассетах.

Безобжиговые изделия по сравнению с обожженными имеют более низкую температуру деформации под нагрузкой. После обжига температура их деформации оказывается одинаковой с обжиговыми изделиями. Отрицательным свойством безобжиговых изделий является значительная потеря прочности и кажущейся плотности при нагреве до 500–1000 °С вследствие выгорания ЛСТ. Безобжиговые изделия на химических связках значительно меньше снижают свою прочность в начальный период службы.

В качестве добавки, образующей химическую связку, вводят сернокислый магний $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в виде раствора плотностью 1,25–1,29 г/см^3 и в виде сухого порошка из расчета 2,5–1,5 % по сухой массе сверх 100 % и борной кислоты H_3BO_3 (борной кислоты берут 1,0–1,5 % по сухой массе сверх 100 %). Борная кислота обеспечивает более раннее спекание изделий при службе, но понижает температуру начала деформации под нагрузкой. В массу вводят также 1,0–1,5 % (по сухой массе) ЛСТ, изделия прессуют на гидравлическом прессе сначала под давлением 7, а затем 20 МПа. Сушат изделия при 120–180 °С.

3.6. Периклазоизвестковые огнеупоры

Периклазоизвестковыми огнеупорами являются разнообразные по химическому составу огнеупоры системы MgO–CaO. Наиболее распространены изделия на смоляной связке: смолодоломитовые (СДО), смолопериклазовые (СПО) и смолодоломитопериклазовые (СДПО). Огнеупорной основой в данном случае, кроме оксидов магния и кальция, служит углерод.

Исходные материалы. Доломит. Доломит представляет собой кристаллическую горную породу, сложенную из минерала того же названия. Минерал доломит является двойной углекислой солью кальция и магния $CaMg(CO_3)_2$. В доломите теоретического состава содержится 30,4 % CaO, 27,9 % MgO и 47,7 % CO_2, соотношение CaO/MgO = 1,39. Образование доломита связывают с воздействием растворенных в морской воде магнезиальных солей на продукты осаждения (известняка) по реакции

$$CaCO_3 + MgSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + CaSO_4 + 2H_2O.$$

В доломитах содержатся примеси SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn_3O_4, редко – щелочи (табл. 3.31). Цвета доломитов разнообразны, но преобладает светлая окраска. Твердость доломитов 3,5–4,0, истинная плотность 2,8–2,9 г/см^3. Различают доломиты мелкокристаллические с размером зерен менее 0,1 мм, среднекристаллические с размерами зерен от 0,10 до 0,25 мм и крупнокристаллические с размерами зерен менее 0,25 мм. Доломиты более мелкозернистые, чем магнезиты.

***Таблица 3.31.* Характеристика доломитов**

Месторождение	Содержание, %					
	SiO_2	Al_2O_3 + + Fe_2O_3	CaO	MgO	$\Delta m_{прк}$	CaO/MgO
Алексеевское (Казахстан)	0,1–0,2	0,55	30,5–30,6	20,9–22,2	46,0–46,5	1,41
Билимбаевское (Урал)	0,68	0,74	31,1	20,2	46,4	1,54
Стыльское (Украина)	0,20–0,37	0,40–1,95	30,8–31,0	19,9–21,2	46,5–47,1	1,51

При обжиге доломита получаются свободная известь, периклаз и силикаты.

Препарированная смола, являющаяся связкой в смолодоломитовых огнеупорах, состоит из каменноугольного пека, антраценового и поглотительного масел, взятых в различных соотношениях. Назначение препарированной смолы состоит в том, чтобы предотвратить гидратацию свободной извести и образовать при высоких температурах коксовый остаток, цементирующий зерна доломитовых изделий. Каменноугольный пек различают по температуре размягчения. Мягкий пек обладает температурой размягчения 40–45 °С; средний 65–90 °С, твердый выше 90 °С. Пек содержит в небольшом количестве воду в капельножидком и тонкораспыленном состоянии. Вода удаляется при нагревании пека до 130 °С. Для производства огнеупоров применяют среднетемпературный пек с зольностью не более 0,6 % и влажностью до 5 %. При нагревании пек образует коксовый остаток.

Антраценовое масло – продукт перегонки каменноугольной смолы; это жидкость плотностью 1,10–1,16 г/см^3. При нагревании из масла удаляются летучие и остается небольшой коксовый остаток. Вредной примесью антраценового масла является нафталин, который ухудшает смачивание зерен доломита, а при нагревании улетучивается, не оставляя коксового остатка. Содержание нафталина в антраценовом масле по нормам не допускается выше 2 %.

Поглотительное масло – тоже продукт перегонки каменной смолы; это жидкость плотностью 1,06 г/см^3. Допускается содержание нафталина в поглотительном масле не более 8 %. При нагревании поглотительного масла также образуется небольшой коксовый остаток. В общем препарированная каменноугольная смола дает коксовый остаток 30–40 %. Наибольший коксовый остаток (~ 50 %) дает пек, благодаря этому его можно использовать без добавки масел в качестве связки зерен.

Назначение масел заключается в регулировании вязкости препарированной смолы, зависящей как от состава масел, так и их количества. Наиболее резко снижает вязкость поглотительное масло. Препарированная смола приготовляется на коксохимических производствах и поставляется в готовом виде. Приготовление смолы заключается в составлении смеси пека и масел и в обезвоживании. Использование связующих двух типов (одного пека или пека и масел) обусловлено способом прессования: горячим или холодным. При горячем прессовании температура массы 65–85 °С, при холодном 25–35 °С. Состав препарированной смолы для холодного прессования следующий, %: среднетемпературный пек 85, антраценовое масло 8–13, поглотительное масло 7–12; содержание воды не более 0,2 л. Смола такого состава дает коксовый остаток около 45 %.

Препарированная смола для горячего прессования состоит из антраценового масла и пека. При горячем прессовании употребляется в качестве связки также один пек. Качество препарированной смолы контролируется по ее вязкости, определяемой по времени (в секундах) истечения 100 см^3 смолы через отверстие диаметром 10 мм при 80 °С. Введено обозначение вязкости смолы. Например $C_{80}^{10} = 30$ с означает, что время истечения 100 см^3 смолы через отверстие диаметром 10 мм при 80 °С составляет 30 с.

3.6.1. Физико-химические основы технологии периклазоизвестковых огнеупоров

Доломит при нагревании разлагается по реакциям

$$n[MgCa(CO_3)_2] \rightarrow (n-1)MgO + MgCO_3{\cdot}nCaCO_3 + (n-1)\ CO_2,$$

$$MgCO_3{\cdot}nCaCO_3 \rightleftarrows MgO + nCaO + (n+l)\ CO_2.$$

Первая реакция необратима и происходит при 750 °С, вторая обратима и происходит при около 950 °С. В системе CaO–MgO (рис. 3.62) нет бинарных химических соединений. Оксиды кальция и магния дают твердые растворы с ограниченной растворимостью. Оксид кальция в чистом виде в природе не встречается и получается при разложении природных кальцийсодержащих соединений. Его температура плавления 2625 °С. Оксид кальция энергично соединяется с водой:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2.$$

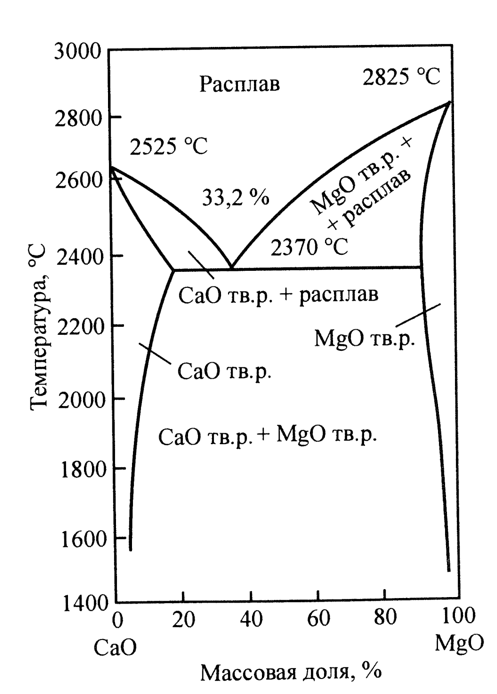


Рис. 3.62. Диаграмма состояния системы MgO–CaO

Реакция сопровождается увеличением объема почти в 2 раза. Гидратация оксида кальция вызывает большие трудности в технологии известковых огнеупоров. Применяются три способа предотвращения гидратации: 1 – покрытие зерен извести смолой или пеком и таким образом изоляция их от паров воды (смолосодержащие огнеупоры); 2 – связывание свободного оксида кальция в высокоогнеупорные силикаты, не разрушающиеся от гидратации на воздухе (стабилизированный доломит); 3 – получение плотных изделий низкой пористости.

На свойства изделий из доломита большое влияние оказывают реакции взаимодействия продуктов разложения доломита с примесями. Оксид магния как менее активный по сравнению с оксидом кальция в реакции с примесями не вступает и остается свободным. Оксид кальция реагирует с примесями Fe_2O_3, Al_2O_3 и SiO_2. Получающиеся продукты реакции зависят от соотношения Al_2O_3/Fe_2O_3 (табл. 3.32).

Таблица 3.32. **Характеристика фаз обожженного доломита**

Фаза	Температура плавления фазы, °С	Массовая доля фазы*[1], %, при Al_2O_3/Fe_2O_3	
		0,64	0,65
$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$	1415	$3{,}04\ Fe_2O_3$	$4{,}77\ Al_2O_3$
$3CaO{\cdot}Al_2O_3$	1535	$2{,}65(Al_2O_3 - 0{,}64Fe_2O_3)$	–
$3CaO{\cdot}SiO_2$	2070*[2]	$3{,}8\ SiO_2$	$3{,}8\ SiO_2$
$2CaO{\cdot}Fe_2O_3$	1436	–	$1{,}7\ (Fe_2O_3 - 1{,}57\ Al_2O_3)$
$CaO_{своб}$	2625	$CaO - (0{,}35Fe_2O_3 + 1{,}65\ Al_2O_3 + 2{,}8\ SiO_2)$	$CaO - (1{,}1\ Al_2O_3 + 0{,}7\ Fe_2O_3 + 2{,}8\ SiO_2)$
$MgO_{своб}$	2800	MgO	MgO

*[1] Данные получены расчетом при равновесии многокомпонентной системы. Масса оксидов соответствует содержанию их в доломите.
*[2] Разлагается.

При $Al_2O_3/Fe_2O_3 = 0{,}64$ образуется только браунмиллерит $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$, а $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ и $2CaO{\cdot}Fe_2O_3$ в этом случае не образуются. На практике фазовое равновесие может не достигаться. В этом случае образуются стекловидное вещество и двухкальциевый силикат α-$2CaO{\cdot}SiO_2$ с температурой плавления 2130 °С. Двухкальциевый силикат примерно при 1440 °С переходит в β-$2CaO{\cdot}SiO_2$ и примерно при 840 °С – в γ-$2CaO{\cdot}SiO_2$. Переход в γ-форму сопровождается увеличением объема на 10 %, что при большем количестве силиката приводит к рассыпанию всей массы. Для стабилизации доломита путем перевода всего оксида кальция в трехкальциевый силикат его обжигают с добавкой активного кремнезема по шламовому способу. Для образования $3CaO{\cdot}SiO_2$ отношение CaO/SiC должно составлять 2,8.

При $Al_2O_3/Fe_2O_3 > 0{,}64$ оксид кальция частично связывается с глиноземом и оксидами железа и частично остается свободным:

$$CaO_{своб} = CaO - (0{,}35Fe_2O_3 + 1{,}65Al_2O_3).$$

Для связывания всего оставшегося оксида кальция в трехкальциевый силикат должны, как указано выше, соблюдаться равенства: $CaO_{своб}/SiO_2 = 2{,}8$ или $[CaO - (0{,}35\ Fe_2O_3 + 1{,}65Al_2O_3)]\,/\,SiO_2 = 2{,}8$, или $KH - [CaO - (0{,}35\ Fe_2O_3 + 1{,}65Al_2O_3)]\,/\,2{,}8\ SiO_2$. Величину *КН* называют коэффициентом насыщения. При $KH = 1$ весь кремнезем может быть связан в трехкальциевый силикат. При $Al_2O_3/Fe_2O_3 < 0{,}64$ $KH = [CaO - (0{,}7\ Fe_2O_3 + 1{,}1\ Al_2O_3)]\,/\,2{,}8\ SiO_2$.

По мере уменьшения *КН* в обожженном доломите появляется двухкальциевый силикат, у которого $CaO/SiO_2 = 1{,}87$; трехкальциевый силикат исчезает при $KH = 1{,}87{:}2{,}8 = 0{,}67$. Таким образом, при $KH > 1$ имеются свободный оксид кальция и трехкальциевый силикат, при $KH = (1{,}00{\div}0{,}67)$ имеется смесь трех- и двухкальциевых силикатов, при $KH < 0{,}67$ трехкальциевый силикат исчезает, количество двухкальциевого силиката уменьшается и образуются легкоплавкие силикаты кальция и магния: монтичеллит $CaO{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$ (1498 °С), мервинит $3CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$ (1575 °С), окерманит $2CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$ (1458 °С) и диопсид $CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$ (1390 °С); сначала образуются более легкоплавкие соединения.

Поскольку при переводе CaO в $3CaO{\cdot}SiO_2$ частично получается также двухкальциевый силикат, то для стабилизации $2CaO{\cdot}SiO_2$ в β-форме вводят P_2O_5. Введение P_2O_5 тормозит превращение двухкальциевого силиката в γ-форму благодаря образованию с ним твердого раствора (кристалло-химическая стабилизация). На практике в результате неоднородности кускового сырья, быстрого обжига и охлаждения равновесный фазовый состав, как правило, не достигается. В этом случае в обожженном доломите сохраняется некоторое количество стекловидного вещества и двухкальциевого силиката.

Одно из существенных преимуществ известьсодержащих огнеупоров в черной металлургии заключается в том, что оксид кальция огнеупора участвует в десульфурации и дефосфоризации чугуна и стали.

3.6.2. Технология периклазоизвестковых огнеупоров

Производство необожженного (сырого) металлургического доломита. Сырой металлургический доломит получают измельчением и классификацией природного доломита. По химическому составу доломит подразделяют на два класса. Доломит класса I содержит не менее 19 % MgO, не более 3,5 % SiO_2, не более 4 % полуторных оксидов; доломит класса II содержит соответствующие оксиды в количестве не менее 17 %, не более 6 %, не более 5 %. Сырой доломит применяют в основном для подсыпки порогов завалочных окон мартеновских печей («ложные пороги»).

Обжиг доломита. Природный доломит для получения металлургического доломита и производства смолосодержащих изделий обжигают сухим способом во вращающихся печах при 1800 °С (по факелу). Обжиг ведут по так называемому зернистому способу, по которому путем измельчения и классификации природного доломита выделяют фракцию 5–25 мм и подвергают обжигу, а фракция мельче 5 мм используется в строительстве. Отсев мелкой фракции необходим для того, чтобы избежать последующей гидратации обожженного дисперсного порошка. Характеристика работы вращающейся печи при обжиге доломита приведена ниже:

Загрузка сырого доломита, т/ч	25–26
Частота вращения печи, мин$^{-1}$	1,1
Температуры в зоне спекания по факелу, °С	1800–1850
Расход массы условного топлива на 1 т обожженного материала, т/т	0,39–0,40
Производительность печи, т/ч	10–11
Кажущаяся плотность материала, г/см^3	3,03
Химический состав обожженного доломита, %:	
CaO	56
MgO	36
SiO_2	1,9
Me_2O_3	2,68
$\Delta m_{прк}$	4,05

При обжиге доломита проходят следующие реакции. В интервале 450–1100 °С доломит декарбонизируется. При 1000 °С начинаются реакции образования алюминатов, ферритов и алюмоферритов кальция и силикатов кальция, которые протекают с большой скоростью и в интервале 1300–1400 °С (т. е. уже в присутствии расплава) завершаются образованием $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ или $2CaO{\cdot}Fe_2O_3$, $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ и $CaO{\cdot}SiO_2$. Выше 1400 °С $2CaO{\cdot}SiO_2$ переходит в $3CaO{\cdot}SiO_2$. Реакция между $2CaO{\cdot}SiO_2$ и CaO приобретает большую скорость лишь при температуре выше1600 °С. Присутствие расплава заметно ускоряет ее ход. Количества $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ и $2CaO{\cdot}Fe_2O_3$ или $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ находятся, как было указано ранее, в зависимости от соотношения Al_2O_3/Fe_2O_3.

Для улучшения спекания трудноспекающихся доломитов и снижения способности спеченного доломита к гидратации применяется добавка немолотой (чтобы не было уноса) железной окалины в количестве 2–3 %. Действие вводимой окалины выражается главным образом в образовании на зернах доломита поверхностной корочки в основном из кальциевого феррита. Поскольку обожженный доломит подвергается при хранении и транспортировании гидратации из-за водяных паров воздуха, то получение хорошо спекшегося[1] доломита является особой заботой технологов. Чем чище доломит, тем труднее он спекается. Известны различные методы получения плотно спеченного продукта из чистого сырья. Обжиг во вращающейся печи с обогащением воздуха кислородом позволяет получать доломитовый клинкер кажущейся плотностью 3,02 г/см^3 (относительное спекание 0,9) против 2,68 г/см^3 без подачи кислорода.

Обжиг крупных кусков доломита в шахтной печи пересыпным способом с малозольным коксом при температуре обжига около 2000 °С также дает хорошо спеченный продукт. Трудноспекающиеся доломиты обжигают с предварительной активацией, для чего природный доломит обжигают при 1200–1400 °С, превращая его в каустик ($\Delta m_{прк}$ = 10 %). Затем каустик размалывают в порошок, содержащий около 70 % зерен размером менее 0,075 мм. Порошок брикетируют под давлением 196 МПа и обжигают во вращающейся печи при 1700 °С. Кажущаяся плотность доломита 3,1–3,2 г/см^3. Технические требования к обожженному металлургическому доломиту приведены в табл. 3.33.

В доломитах марки ДОК размер зерен составляет 2–20 мм, марки ДОМ 0,3–4,0 мм.

Доломиты, предназначенные для производства изделий, должны быть особочистыми по содержанию SiO_2. В сыром доломите должно быть не менее 19 % MgO, не более 3 % CaO и не более 1 % SiO_2; в обожженном – более 34 % MgO, менее 2 % SiO_2, менее 4 % (Al_2O_3 + + Fe_2O_3 + Mn_3O_4), $\Delta m_{прк}$ менее 1,0 %, кажущаяся плотность более 3 г/см^3.

[1] Практическим показателем хорошо спекшегося доломита служит царапание стали. Плохо спекшийся доломит оставляет на ней только белую черту, хорошо спекшийся царапает сталь без белого прочерка.

Таблица 3.33. **Технические требования к металлургическому доломиту**

Марка	Химический состав, массовая доля, %			
	MgO, не менее	SiO_2, не более	Me_2O_3, не более	$\Delta m_{прк}$, не более
ДОК-32,5; ДОМ-32,5	32,5	7,0	7,0	9,0
ДОК-29; ДОМ-29	29,0	11,0	2,0	2,0

Обожженные доломиты, предназначенные для производства смолодоломитовых изделий без измельчения, хранятся в бункерах, обогреваемых горячим газом (чтобы избежать гидратации). Срок хранения до 15 сут.

Производство смолодоломитовых, смолодоломитопериклазовых изделий. Изделия этой группы изготовляют из спеченного доломита или периклаза, из их смеси с препарированной каменноугольной смолой или с пеком. Спеченный доломит используют в крупных фракциях (до 8 мм), так как такой доломит гидратируется значительно меньше, чем в мелких. Поэтому доломит, обожженный по зернистому способу, крупностью 25–5 мм измельчают и мелкую фракцию отсеивают. Измельчение, с одной стороны, способствует гидратации, а с другой – свежеполученное зерно значительно лучше смачивается смолой. Мелкую фракцию (< 1 мм), необходимую для создания плотной упаковки, в количестве 30–40 % получить из обожженного доломита очень трудно, так как мелкие фракции доломита легко гидратируются, поэтому мелкую фракцию берут из спеченного периклаза, при этом получаются смолодоломитопериклазовые изделия.

Количество связки определяется следующими условиями. При большом содержании смолы масса сильно комкуется, прилипает на стенках пресс-формы и становится непригодной для прессования. В условиях службы связующее коксуется, а кокс связывает зерна доломита (периклаза) и участвует как огнеупорный материал в работе футеровки, повышая ее сопротивление воздействию металла и шлака. Одновременно кокс частично выгорает и при этом увеличивается пористость футеровки, что снижает ее стойкость. Таким образом, существует оптимальное количество связующего – оно находится в пределах 4–6 % массы доломита (периклаза).

Содержание углерода в изделиях при этом количестве смолы составляет 2,0–2,5 %. При применении в качестве связки одного среднетемпературного пека его максимальное количество, приемлемое по

технологическим условиям, достигает 7 %; при этом содержание углерода в изделиях повышается до 4,0–4,3 %.

Доломитовые (периклазовые) огнеупоры, содержащие свободный CaO, изготавливают на различных каменноугольных смолах в основном по двум технологиям: г о р я ч е й – при этом изделия на основе предварительно нагретых порошков и нагретой до жидкотекучего состояния обезвоженной каменноугольной смолы; х о л о д н о й – без нагрева порошков с применением составляющих компонентов смолы: пека и масел. Смолодоломитовую (периклазовую) массу готовят в смесителях, обогреваемых паром (125–135 °С) или газом. Сначала в течение 5 мин смешивают крупные фракции доломита (1–15 мм), нагретые до 95 °С, и 2/3 смолы, нагретой до 100 °С, затем загружают мелкие фракции периклаза (<0,1 мм), нагретые до 60 °С, и смешивают 4 мин. Добавляют оставшуюся 1/3 смолы и еще смешивают 5 мин. Весь процесс смешения длится 18–20 мин при (90±5)°С.

При п р е с с о в а н и и х о л о д н ы м с п о с о б о м массу, полученную описанным способом, охлаждают в контейнере до (30±5)°С в течение нескольких суток. Верхний гидратированный слой перед прессованием удаляют, массу разрыхляют в рыхлительной машине, засыпают в пресс-форму и прессуют. При п р е с с о в а н и и г о р я ч и м с п о с о б о м массу перед прессованием не охлаждают и прессуют при (75±10)°С. Массы на связке из одного пека прессуют примерно при 100 °С. Разница в способах прессования заключается в том, что охлажденная масса лучше заполняет форму и холодным способом можно ввести несколько больше связки. Существенный недостаток холодного способа прессования – гидратация части массы при охлаждении. Снижение температуры массы вызывает необходимость увеличения давления прессования, а это в свою очередь увеличивает раздавливание крупных зерен, т. е. образование свежих поверхностей доломита, не покрытых смолой, что снижает устойчивость изделий к гидратации.

Особенность формования смолодоломитопериклазовых и смолопериклазовых изделий заключается в том, что сырец формуют в положении «на ребро». Это стабилизирует размеры изделий по толщине, что обусловливает повышение плотности кладки конвертера. Вместе с тем затрудняется заполнение формы массой. Давление прессования при холодном способе составляет 100, при горячем – 70 МПа. Цикл прессования длится 25–30 с. Кажущаяся плотность изделий (2,91±0,03 г/см^3). Сырец снимают с пресса автоматическим съемником, укладывают рядами на поддоны. После укладки пяти рядов сырец закрывают колпаком, нижние кромки которого входят в затвор, засыпае-

мый тонкомолотым доломитом, что предохраняет изделия от гидратации. Хранение под колпаком допускается в течение 2–3 сут. Изделия, полученные на пековой связке, несколько более устойчивы к гидратации.

Смолопериклазовые изделия готовятся аналогично. Основное их преимущество заключается в значительно большей устойчивости к гидратации. Их можно хранить более 60 сут и транспортировать на дальние расстояния. Порядок смешения следующий: сначала в смеситель с паровым обогревом загружают крупные фракции периклазового порошка, затем из дозатора смолы подают 2/3 общего ее количества и перемешивают 6 мин; после этого подают мелкие фракции и смешивают 4 мин, наконец, подают оставшуюся часть смолы и продолжают дальнейшее перемешивание еще 10 мин. Таким образом, приготовление одного замеса в 1500 кг продолжается 20 мин. В нижнем смесителе массу охлаждают до 70–80 °С и из нее прессуют сырец в положении «на ребро» в три ступени при конечном давлении 150 МПа с выдержкой при максимальном давлении 5 с и продолжительности цикла 27–30 с. Схема производства смолопериклазовых изделий показана на рис. 3.63.

Свойства смолопериклазовых изделий приведены ниже:

Кажущаяся плотность, г/см^3	2,80–2,88
Предел прочности при сжатии, МПа	45–55
Открытая пористость, %	6–10

Применение виброформования для изготовления смолосодержащих доломитовых изделий целесообразнее, чем прессования, так как при виброформовании зерна не разрушаются. Кроме того, трение массы о стенки пресс-формы и сырца при выталкивании повреждает смоляную пленку с зерен в поверхностном слое. Установлено, что на боковых поверхностях свежесформованных изделий зерна на 20–30 % разрушены и не покрыты смолой. Смолосодержащие доломитовые изделия, полученные виброформованием, обладают более высокими показателями свойств и существенно меньшей склонностью к гидратации (по опытным данным, почти на порядок).

Смолосодержащие доломитовые изделия имеют два наиболее существенных недостатка: небольшой срок хранения от изготовления до применения (всего 2–3 сут), что делает изделия нетранспортабельными и вызывает ряд других неудобств; низкую прочность при 200–300 °С, что вызывает опасность сползания футеровки при разогреве. Оба недостатка устраняются при термообработке изделий, которая заключается в нагревании изделий при 400–600 °С в условиях, исклю-

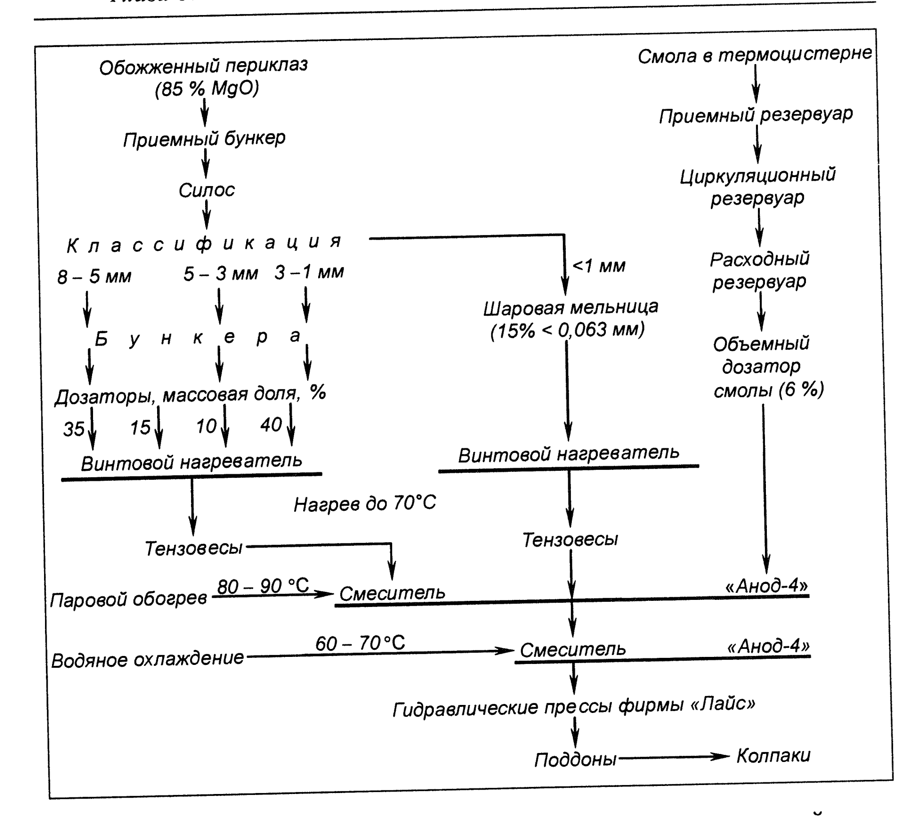


Рис. 3.63. Схема производства смолопериклазовых изделий

чающих гидратацию (т. е. нагрев должен производиться не дымовыми газами, а в инертной среде). Термообработку смолодоломитовых огнеупоров ведут в специальных туннельных печах, состоящих из двух спаренных туннелей длиной 40 м каждый; ширина туннеля 3 м, высота 1,8 м. Туннельная печь оборудована двумя газовыми калориферами, в которых подогревают газы, отбираемые из печи, и снова подают в печь. Излишки газов отбирают и сжигают с катализатором. Производительность такой печи (2 туннеля) составляет 30 тыс. т изделий в год.

В процессе нагрева смолосвязанных огнеупоров вязкость смолы уменьшается при 300–350 °С, и из нее начинают удаляться летучие компоненты; происходит полимеризация смолы. Наиболее опасным при нагреве является интервал температур размягчения изделий, со-

ставляющий 80–250 °С. Его проходят путем форсированного разогрева в течение 30–40 мин до температур интенсивного выделения летучих; общий цикл термообработки составляет 8 ч. При термообработке смола сначала покрывает свежие поверхности зерен доломита, которые образовались при прессовании, затем разлагается и коксуется. При соответствующем режиме термообработки летучие при разложении смолы подвергаются пиролизу с выделением пиролитического углерода, что увеличивает общее содержание углерода в изделиях. При термообработке образование коксового остатка происходит без выгорания углерода в поверхностном слое, как это происходит при разогреве футеровки конвертера. Время разогрева футеровки из термообработанных изделий значительно сокращается. Термообработанные изделия можно хранить более месяца, и таким образом они становятся транспортабельными.

Существенными преимуществами термообработанных изделий являются возможность пропитки их в смоле и повторная термообработка. Многократная пропитка и термообработка позволяют получать беспористые изделия с содержанием углерода до 20 %. Термообработку производят в печах колпакового типа, в которых изделия нагреваются в муфеле или в туннельных печах в азотной среде (схема Уральского политехнического института, ныне – ГОУ ВПО УГТУ-УПИ). Туннельная печь имеет форкамеру и зону охлаждения, отделенные от печи шиберами. Азот в смеси с газами, выделяющимися из смолы, нагревается в калорифере и поступает в туннель, из туннеля охлажденный газ снова поступает в калорифер. Таким образом, осуществляется замкнутый цикл теплоносителя. Избыток его отбирается и дожигается с катализаторами в специальной топке с целью разложения и сжигания вредных веществ, образующихся при разложении смолы. В зоне охлаждения имеется свой отсос прямо в атмосферу. Воздух для охлаждения берется из атмосферы. Температура термообработки примерно 300 °С, изделия охлаждаются до 50 °С, длительность термообработки 8 ч, в том числе в зоне собственно термообработки 5 ч. Изделия после охлаждения гладкие, не пачкают, конденсата или натеков смолы нет. Термообработка имеет также ряд санитарно-гигиенических преимуществ.

Свойства смолодоломитопериклазовых изделий. Содержание основных оксидов в смолодоломитовых огнеупорах и их открытая пористость после термообработки приведены в табл. 3.34.

Содержание SiO_2 в смолодоломитовых огнеупорах составляет 2,1–3,5 %, углерода (коксовый остаток) 2,0–4,3 %. Открытая пористость смолосвязанных изделий весьма низкая, но после коксующего обжига

***Таблица 3.34.* Характеристика смолодоломитопериклазовых огнеупоров различных марок**

Марка	Содержание, %		Открытая пористость, %, изделий	
	MgO	CaO	безобжиговых (после хранения в течение 1 сут)	после коксующего обжига
СДО	35–55	38–55	2,3–7,2	11,7–24,9
СДПО	51–71	17–38	1,2–6,8	10,0–22,7
СПО	81–92	2,5–8,0	1,0–11,0	12,5–24,4

она возрастает, газопроницаемость после коксующего обжига низкая (~0,15 мкм^2). В изделиях с хорошей стойкостью около 4,0 % пор имеют размер менее 5 мкм. Предел прочности при сжатии смолосвязанных изделий в первые сутки хранения составляет 30–60 МПа, затем она резко снижается в результате разрыхления структуры при гидратации оксида кальция. Поэтому сроки хранения смолосвязанных изделий до их установки в конвертер ограничены (до 3 сут под колпаком). Предел прочности при сжатии смолоизделий при высоких температурах выше, чем у обычных обожженных изделий (табл. 3.35).

***Таблица 3.35.* Прочность огнеупоров различных составов при высоких температурах**

Огнеупоры	Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С	
	1400	1600
Марки СПО	13,2	3,9
Обычные периклазовые	8,7	1,2
Марки ПШ	13,0	2,8

Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа смолопериклазовых изделий высокая (1760–1800 °С) и значительно выше, чем у обычных и плотных периклазовых изделий (1510–1570 и 1670 °С) и у изделий ПШ (1580–1670 °С). Значения ТКЛР смоло- и обычных изделий примерно одинаковы. Теплопроводность смолоизделий выше, чем соответствующих обычных изделий (без смолы). Хотя углероди-

стая связка и повышает термостойкость, но все же термостойкость смолоизделий остается низкой: у изделий СДО она составляет 3 воздушные теплосмены от 1300 °С.

Вопрос об оптимальном соотношении CaO/MgO в изделиях СДПО окончательно не решен. При интенсификации конвертерного производства стали наметилась тенденция увеличения оксида магния в изделиях СДПО. Для производства конвертерных огнеупоров используют синтетический клинкер из очень чистых оксидов магния и кальция с небольшим содержанием оксида кальция.

Действие углерода многообразно. Углерод создает восстановительную среду, что сильно влияет на образование жидкой фазы. При 1500 °С смесь MgO и CaO (1:1) поглощает 22 % Fe_2O_3 при восстановительных условиях до образования жидкой фазы, тогда как в окислительных условиях жидкая фаза появляется уже при поглощении Fe_2O_3 3 %. Углерод препятствует капиллярному проникновению шлака и замедляет реакции между шлаком и огнеупором из-за своей плохой смачиваемости шлаками. Взаимодействие углерода со шлаками зависит от основности шлака. Если основность высокая, то углерод восстанавливает ионы тяжелых металлов, и оставшийся расплав при этом затвердевает. При низкой основности шлака этого процесса не происходит. Углерод не смачивается расплавом кислых шлаков.

3.7. Шпинельные и шпинельсодержащие огнеупоры

Шпинельные и шпинельсодержащие огнеупоры относятся к типу периклазошпинелидных и представляют широкую группу огнеупорных изделий, огнеупорной основой которых является шпинель состава $MgO{\cdot}Al_2O_3$. Теоретический состав шпинели содержит 71,5 % Al_2O_3 и 28,5 % MgO. В соответствии с ГОСТ 28874 в шпинельной группе огнеупоров содержание MgO находится в пределах от 25 до 40 %, Al_2O_3 – от 55 до 70 %. В бинарной системе $MgO–Al_2O_3$ присутствие и количество различных фаз определяются соотношением содержания Al_2O_3 и MgO (рис. 3.64). Следовательно, по классификации, шпинельные огнеупоры содержат до 92,9 % шпинели и 7,1 % корунда (максимальное значение). Наиболее вредной примесью в этих огнеупорах является SiO_2, так как он ухудшает все физико-механические свойства огнеупоров.

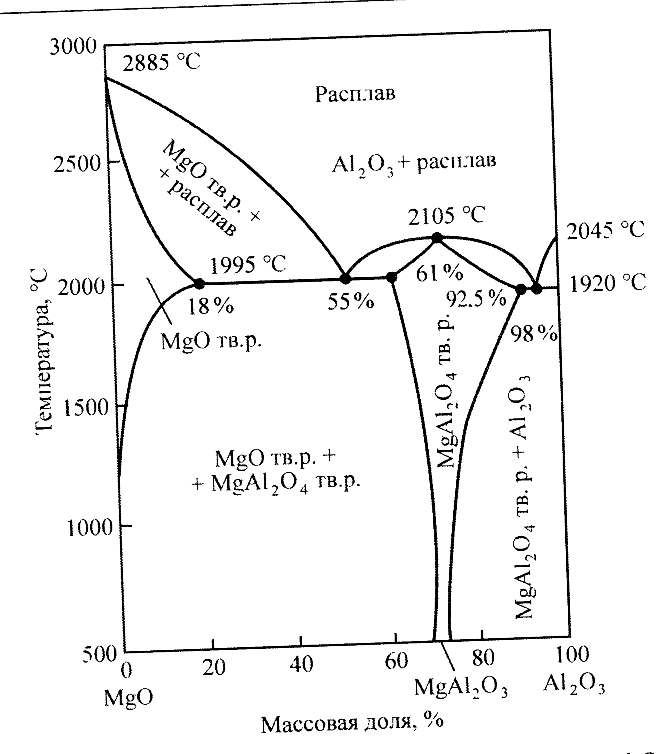


Рис. 3.64. Диаграмма состояния системы $MgO–Al_2O_3$

3.7.1. Физико-химические основы производства

Природные месторождения шпинели, пригодные для производства огнеупоров, отсутствуют, поэтому исходными сырьевыми материалами в производстве шпинельных изделий являются глинозем и периклазовый порошок.

Основой структуры шпинели является гранецентрированный куб. Внутри куба имеются два вида пустот, которые могут быть обозначены двумя видами полиэдров – октаэдрами и тетраэдрами. Определенную часть этих полиэдров занимают катионы, составляющие шпинели – элементами А и В. Если катион А располагается в тетраэдрах и имеет степень окисления 2+, а катион В – в октаэдрах и его степень окисления 3+, то шпинель считается нормальной. В обращенной шпинели катион В располагается в тетраэдрах, а в октаэдрах располагаются как катион А, так и катион В (поровну). Катион В, находящийся в тетраэд-

рической позиции, сохраняет степень окисления 3+, а катион А – 2+, т. е. в октаэдрическом окружении кислорода в этом случае находятся два катиона с различным зарядовым состоянием. Для нормальной шпинели характерно то, что в идеальной решетке только кислородные узлы заняты полностью, тогда как тетраэдрические – лишь на одну восьмую, а октаэдрические – наполовину. Такое состояние соответствует минимуму потенциальной энергии кристалла и его наибольшей стабильности.

Структура шпинели показана на рис. 3.65. По расположению атомов Mg^{2+} и Al^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических позициях шпинель относится к нормальному типу, ее структурная формула $Mg^{2+}_{[4]}Al^{3+}_{[6]}Al^{3+}_{[6]}O_4$. Следовательно, все атомы магния находятся в тетраэдрических позициях, а атомы алюминия – в октаэдрических. Ионы кислорода располагаются в вершинах тетраэдров, ионы алюминия – в общих вершинах двух кубов, а ионы магния – в центрах кислородных тетраэдров. В данном случае Al^{3+} выступает в роли простого катиона, комплексообразующим ионом является Mg^{2+}. Шпинель кристаллизуется в кубической сингонии, ее элементарная ячейка имеет размер 0,808 нм; истинная плотность шпинели составляет 3,5–3,7 г/см^3, твердость по шкале Мооса 8.

Шпинель получают синтезом при спекании или плавлении смесей оксидов магния и алюминия по реакции: $MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4$. В данном случае шпинель получается в результате взаимной диффузии ионов Mg^{2+} и Al^{3+} в соответствии со следующей схемой (по Вагнеру):

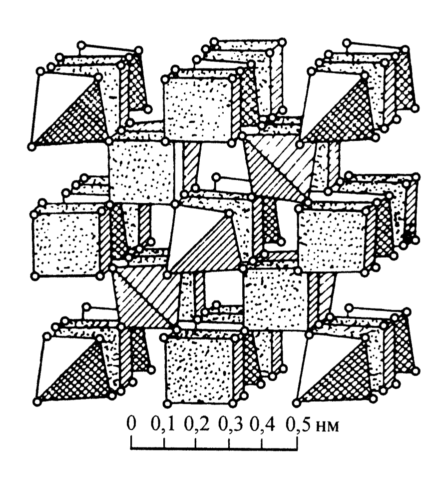


Рис. 3.65. Структура шпинели состава $MgO·Al_2O_3$

Исходные материалы	$4MgO$	$4(MgAl_2O_4)$	$4Al_2O_3$
Диффундирующие частицы		$\rightarrow 3Mg^{2+}$ $\leftarrow 2Al^{3+}$	
Реакция на границе фаз	$4MgO–3Mg^{2+}+2Al^{3+}$		$4Al_2O_3–2Al^{3+}+3Mg^{2+}$
Продукты реакции	$MgAl_2O_4$		$3(MgAl_2O_4)$

Изменение соотношения между оксидами MgO и Al_2O_3 приводит к нарушению стехиометрии шпинели. Выше 1000 °С состав шпинели меняется: шпинель обогащается избытком Al_2O_3, в результате чего стехиометрия нарушается. В этом случае твердым раствором является шпинель $MgAl_2O_4$, а растворенным – избыточный Al_2O_3, который растворяется во много раз больше, чем MgO. Избыточный катион Al^{3+} располагается не только в своих октаэдрических положениях, но и в тетраэдрических.

Полнота образования шпинели при твердофазном синтезе зависит от активности реагирующих компонентов. Целесообразно оксид магния использовать в активной форме (например, каустический магнезит) или использовать пылеунос, образующийся при обжиге магнезита. Образование шпинели из γ-глинозема и периклаза идет с уменьшением объема на 2,7 %, а из α-глинозема и периклаза – с его увеличением на 6,9 %. Образование шпинели в твердой фазе в смеси MgO и γ-Al_2O_3 происходит при 700 °С, а в смеси MgO и α-Al_2O_3 – при 920 °С. Поэтому в качестве глиноземистой составляющей рекомендуется использовать γ-Al_2O_3.

Полнота протекания шпинелеобразования зависит от размера реагирующих частиц. Увеличение размера зерен α-Al_2O_3 (корунда), так же, как и γ-Al_2O_3, от 2–5 до 90 мкм резко снижает выход шпинели, а повышение максимального размера зерен до 200 мкм не обеспечивает полного шпинелеобразования даже при 1600°С, причем увеличение размеров зерен Al_2O_3 сильнее замедляет синтез шпинели, чем увеличение зерен MgO. Поэтому технический глинозем необходимо полностью подвергать тонкому помолу. Для более полного синтеза и спекания брикета и изделий тонкому помолу подвергают все исходные компоненты, так как высокая степень дисперсности твердой фазы увеличивает скорость процессов твердофазного синтеза. В связи с этим рекомендуется измельчение технического глинозема и спеченного периклаза проводить в мельницах (в вибрационной или трубной) до остатка не более 0,5 % на сетке с размером ячейки 0,06 мм, что обеспечивает получение 85–95 % зерен размером менее 10 мкм. В этом случае синтез шпинели протекает весьма интенсивно при 1300–1500 °С.

Необожженный технический глинозем измельчается в вибромельнице достаточно интенсивно в течение первого часа. В начальный период особенно заметно разрушаются сферолиты размером крупнее 80 мкм и образуются зерна размером менее 3 мкм. Содержание частиц размером менее 10 мкм в количестве 90–95 % достигается в вибромельнице за 8–10 ч помола. Вместо технического глинозема рекомендуется применять дисперсные порошки, уловленные электрофильтрами при очистке дымовых газов при обжиге (кальцинации) глинозема. Продукт пылеуноса печей кальцинации глинозема имеет следующий состав, мас. %: Al_2O_3 94,4, SiO_2 менее 0,13, Fe_2O_3 менее 0,1, R_2O менее 1. Пыль состоит из частиц размером менее 0,063 мм при содержании частиц менее 8 мкм более 68 %; потери массы при прокаливании составляют менее 3 %.

Шпинель $MgAl_2O_4$ образуется (по Вагнеру) на обеих поверхностях раздела Al_2O_3–$MgAl_2O_4$. Основным диффундирующим катионом при образовании шпинели является ион Mg^{2+}. Об этом свидетельствуют образование диффузионной пористости в зернах периклаза и уменьшение их размеров в процессе взаимодействия с Al_2O_3. Шпинель образуется на поверхности зерен корунда в виде реакционных оболочек, которые с течением времени синтеза утолщаются вплоть до полного превращения зерен глинозема в шпинель с увеличением их исходного объема. Предел растворимости MgO в Al_2O_3 при 1720 и 1880 °С является низким и составляет соответственно около 75 и 175 частей на миллион. Зависимость растворимости MgO от температуры описывается уравнением $\lg MgO/Al = 3{,}8 - 2{,}63 \cdot 10^4/T$, где T – температура, К. Низкая растворимость MgO обусловлена высокой энтальпией (326 кДж/моль) растворения.

Как процесс образования шпинели, так и процесс ее спекания ускоряют путем введения минерализаторов. Минерализующим действием обладают добавки 2 % B_2O_3; 3 % B_4C; 1,3 % BeO и др. Лучшим минерализатором, ускоряющим образование шпинели, является борный ангидрид, при добавке которого уже при 1300 °С синтез шпинели происходит на 90 %. Наиболее эффективно влияют на спекание шпинели добавки TiO_2 (рис. 3.66). При введении в шпинель TiO_2 в количестве менее 0,5 % образования новых фаз не наблюдается, при большем количестве происходит образование твердого раствора типа $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$, количество которого в дальнейшем растет с увеличением содержания TiO_2 в шихте.

Параметр кристаллической решетки увеличивается с 0,8063 до 0,8080Å при увеличении содержания TiO_2 в шихте от 0 до 2 %. Стандартные значения энергии Гиббса ΔG для реакций образования тита-

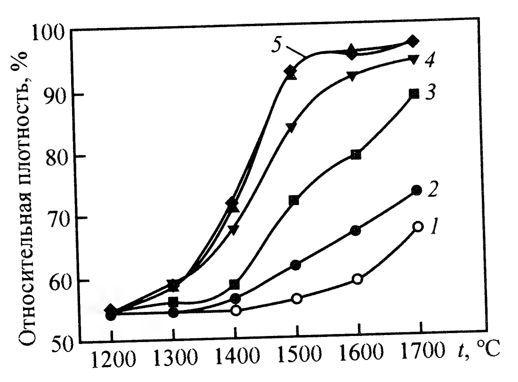


Рис. 3.66. Изменение относительной плотности шпинельсодержащих образцов с разным количеством TiO_2 (*1–5*) в зависимости от температуры спекания t:

1 – без добавки; *2* – 0,2 %; *3* – 0,5 %; *4* – 1,0 %; *5* – 1,5–2,0 %

натов магния имеют положительные значения в интервале 1200–1700 °С, т. е. $MgAl_2O_4$ термодинамически стабильна и не может взаимодействовать с TiO_2; в действительности образуется твердый раствор $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$. Величина x в формуле твердого раствора зависит от температуры спекания и изменяется от 0,01 до 0,6. Твердый раствор может распадаться по уравнению:

$$Mg_xAl_2(1-x)Ti(1+x)O_5 = xMgAl_2O_4 + (1-2x)Al_2O_3 + (1+x)TiO_2.$$

Выделившиеся из твердого раствора кристаллы Al_2O_3 являются основой образования новой фазы в шпинели, с появлением которой спекаемость шпинели улучшается и повышается рост кристаллов. Рост кристаллов шпинели обеспечивает добавка хромита. При обжиге при температуре 1500 °С различие во влиянии B_2O_3 и хромита на скорость синтеза шпинели исчезает, поэтому хромиту как минерализатору отдается предпочтение. Примеси, находящиеся в исходном сырье (SiO_2, оксиды железа, CaO и др.), в процессе производства связываются в форстерит, магнезиоферрит или переходят в стеклофазу, ухудшая огнеупорные свойства шпинели.

3.7.2. Производство шпинельных и шпинельсодержащих огнеупорных изделий

Шпинельные изделия. Принципиальная схема производства шпинельных изделий показана на рис. 3.67.

Изготовление брикета усложняет технологию, которая связана с большой усадкой брикета, равной 20–24 %, при синтезе шпинели. Хромит как минерализатор вводят в количестве около 2 %, а при изготовлении изделий из порошка обожженного брикета добавляют сырую тонкомолотую смесь в качестве связки в количестве около 10 %.

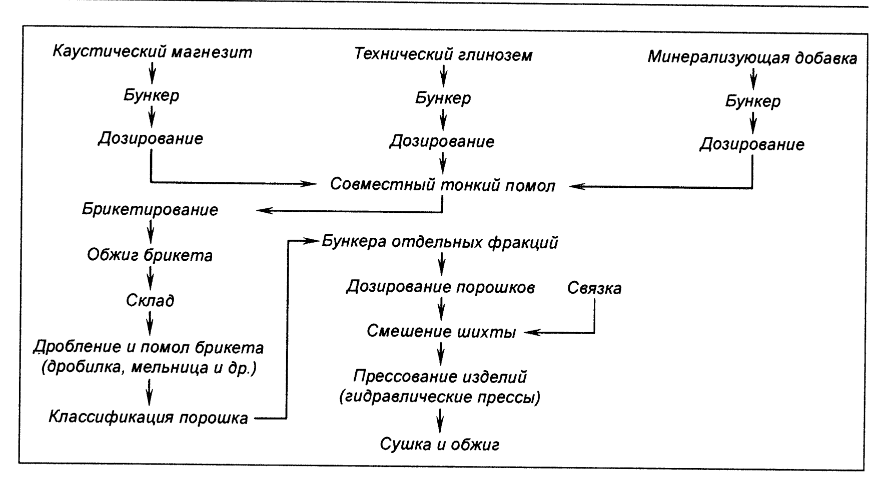


Рис. 3.67. Схема производства шпинельных огнеупорных изделий

Брикет готовят из тонкомолотой смеси, содержащей не более 20 % фракции крупнее 0,063 мм и увлажненной до 5–6 % раствором, содержащим примерно 0,5 % ЛСТ на сухой остаток. Брикет прессуют на прессах под давлением 60–70 МПа, а обжиг осуществляют при 1650°С. Обожженный брикет измельчают в дробилках, затем в вальцах или в бегунах с самоотсевом с последующим удалением железа с помощью магнитной сепарации. Зерновой состав брикета: 25 % зерен размерами 3–2 мм, 25–35 % 2–0,5 мм и 40–50 % менее 0,5 мм. Шихту составляют из 80 % брикета и 20 % связки, в качестве которой применяют сырую смесь из 70 % Al_2O_3, 30 % периклаза и 2 % хромита (сверх 100 %). Для повышения механической прочности сформованного сырца массу увлажняют раствором хлористого магния для образования периклазового цемента. Влажность массы для прессования 8–9 %. Оптимальным давлением прессования является 80–90 МПа (до появления перепрепрессовочных трещин).

Плиты шпинельного состава для шиберных затворов изготовляют из MgO (периклаз) и Al_2O_3 (технический глинозем) с содержанием 36,2 и 63,8 % соответственно путем вибропомола исходных материалов, прессованием брикетов с добавкой ЛСТ и обжигом при 1380–1450°С. Брикеты дробят до размера зерен менее 3 мм с последующим отсевом фракции мельче 0,5 мм, которую домалывают в вибромельнице. Готовая шихта состоит из зерен мельче 3 мм (85 %) и вибромолотой фракции (15 %), которую увлажняют водным раствором ЛСТ. Изделия прессуют под давлением 100–120 МПа и обжигают при 1740°С в течение 4 ч.

Особоплотные изделия шпинельного типа получают из активных к спеканию исходных материалов. Для этого порошки MgO (28,2 %) и Al_2O_3 (72,8 %) тонко измельчают в вибромельнице и брикетируют или гранулируют. Наибольшую прочность имеют брикеты, сформованные под давлением 25 МПа с добавкой 2 % ЛСТ, из некоторых путем дробления получали порошки необходимого зернового состава (технология «ложного» зерна). В этой технологии наиболее сложным переделом является сушка, так как наблюдается гидратация дисперсного MgO, приводящая к закупорке верхних слоев и появлению в изделиях множества трещин, которые затем увеличиваются при обжиге. Причиной появления трещин является не общее содержание влаги в массе, а ее неравномерное распределение по толщине сформованного сырца.

Шпинельные изделия, изготовленные по приведенной технологической схеме и обожженные при 1650 °С, имеют следующие свойства: открытая пористость 15–19 %, предел прочности при сжатии более 50 МПа, термостойкость 4–5 водяных теплосмен, температура начала разрушения под нагрузкой 0,2 МПа выше 1600 °С; ТКЛР $8 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}.

Корундошпинельные изделия. По этой технологии изготовляют в основном изделия с высокой термостойкостью. Присутствие двух фаз (корунда и шпинели) способствует образованию микротрещиноватой структуры в обжиге. Для изготовления корундошпинельных огнеупоров шпинель $MgAl_2O_4$ синтезируют в интервале от 1400 до 1750 °С в зависимости от температуры обжига корундового шамота и конечной температуры обжига корундошпинельных изделий. Чем выше температура обжига корундового шамота, тем ниже термостойкость изделий.

При изготовлении корундового шамота целесообразно использовать добавку TiO_2, способствующую росту кристаллов Al_2O_3 в шамоте, и добавку MgO, замедляющую рекристаллизацию Al_2O_3 в связке. Добавку 1 % TiO_2 вводят при изготовлении корундового шамота, а 0,2 % MgO – в тонкомолотую корундовую связку изделий. Независимо от температуры обжига корундового шамота и синтеза шпинели оптимальное ее содержание в составе шихт составляет 20 %, так как увеличение ее количества до 50 % снижает термостойкость корундошпинельных изделий, обожженных при 1580 °С, с 17 до 8 теплосмен. В качестве дисперсной связки для изготовления корундошпинельных изделий применяют обожженный при 1550 °С технический глинозем, в который вводят 0,2 % MgO. Добавку MgO измельчают до получения 85–90 % зерен размером менее 10 мкм; при этом преобладающий размер зерен менее 3 мкм.

Корундошпинельные изделия изготовляют по технологии шпинельных огнеупоров. Зерновой состав корундошпинельных масс – обычный для огнеупорных масс; максимальный размер зерен 3 или 2 мм, содержание тонкомолотой связки окло 40 %; при этом шпинель вводят в виде фракции 2–1 мм. Оптимальный состав шихты для изготовления корундошпинельных огнеупоров: корундовый шамот из технического глинозема с добавкой 1 % TiO_2, обожженный при 1580 °С, 40 %; технический глинозем, обожженный при 1550 °С, с добавкой 0,25 % MgO, тонкомолотый 40 %; магнезиальная шпинель, синтезированная при 1400 °С, 20 %. Температура обжига корундошпинельных изделий, обладающих повышенной термостойкостью, составляет 1580 °С. Открытая пористость изделий 23–25 %.

Шпинельнопериклазовые и периклазошпинельные изделия. Двухфазная система на основе магнезиальной шпинели $MgAl_2O_4$ и периклаза обеспечивает изделиям повышенную термостойкость. Однако периклаз имеет более высокую температуру плавления (2800 °С), чем корунд (2040 °С) и шпинель (2135 °С), а также обладает повышенной химической стойкостью к расплавам высокой основности, поэтому шпинельнопериклазовые изделия являются перспективными огнеупорами.

Для производства шпинельнопериклазовых и периклазошпинельных огнеупоров в качестве периклазовой составляющей используется спеченный или плавленый периклазовый порошок. Различные типы огнеупоров различаются составом, способом и технологией изготовления магнезиальной шпинели, ее качеством в шихте и способом введения. Для повышения стойкости периклазошпинельных огнеупоров вместо спеченной шпинели используют плавленую. Плавленую шпинель вводят в количестве от 30 до 70 %. Состав плавленой хромистой и бесхромистой шпинелей приведен в табл. 3.36.

Таблица 3.36. **Состав плавленой шпинели для изготовления периклазошпинельных изделий**

Шпинель	Содержание, мас. %		
	Al_2O_3	MgO	Cr_2O_3
Хромистая	47,4	42,7	4,4
Бесхромистая	62,0	32,3	0,03

Магнезиальную плавленую шпинель независимо от ее состава для производства периклазошпинельных изделий дробят, измельчают и классифицируют, получая порошки с размером зерен менее 3 мм. Зерновой состав шпинели примерно следующий: 4,6 % фракции крупнее 3 мм, 19,9 % 3–2 мм, 28,1 % 2–1 мм, 13,2 % 1–0,5 мм и 34,2 % мельче 0,5 мм. Изделия прессуют на гидравлических прессах под давлением более 120 МПа из масс влажностью не выше 0,5 % и обжигают при температуре выше 1740 °С. Свойства обожженных периклазошпинельных огнеупоров приведены в табл. 3.37.

Таблица 3.37. **Влияние типа и количества шпинели на свойства периклазошпинельных изделий**

Шпинель	Количество шпинели, %	Пористость открытая, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Термостойкость, теплосмены	Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	Ползучесть при 1500°С и нагрузке 0,4 МПа за 8 ч, %
Плавленая: из оксидов	30	7,9–8,4	33	4	1720	0,6
	40	11,4–13,3	23	4	1740	Нет
	60	12,5–13,5	15	4	1710	1,0
из высокоглиноземистой хромсодержащей смеси	30	8,2–8,4	30	4	1690	1,3
	40	10,8–14,0	22	5	1630	Разрушение за 5 ч
	60	8,3–8,6	37	4	1700	1,4
Спеченная: из оксидов	30	2,3–4,4	49	2	1640	Разрушение за 4 ч
	40	2,4–3,7	62	2	1690	2,1
из высокоглиноземистой хромсодержащей смеси без избытка MgO	30	7,5–7,8	76	2	1600	Разрушение за 6,3 ч
	40	5,7–6,6	57	2	1590	Разрушение за 6,6 ч
то же с избытком 14 % MgO	30	3,8–4,1	47	2	1640	3,8
	40	6,4–7,1	48	2	1550	Разрушение сразу

3.8. Углеродистые и углеродосодержащие огнеупоры

3.8.1. Классификация. Физико-химические основы производства

Углеродосодержащие огнеупоры подразделяются на две большие группы по их отношению к кислороду воздуха. Огнеупоры первой группы – окисляясь (сгорая), дают газообразные продукты; их называют углеродистыми; огнеупоры второй группы – окисляясь, дают минеральные и газообразные продукты; к этой группе относятся карбиды и различные композиционные материалы (графито-минеральные и т. п.). Диаграмма состояния углерода показана на рис. 3.68. При атмосферном давлении и высоких температурах графит сублимирует, не переходя в жидкое состояние. Температура плавления углерода около 3700 °С. Температура плавления углерода $T_{пл}$, K, в зависимости от давления p, Па, выражается формулой

$$T_{пл} = 4006 + 25{,}78 \cdot 10^2\, p \sim 0{,}12 \cdot 10^4\, p. \qquad (3.11)$$

Из диаграммы состояния углерода следует, что в обычных условиях придание формы изделиям отливкой из расплава углеродистых материалов невозможно. Вследствие низкого значения коэффициента самодиффузии невозможно получение изделий из порошкообразного углерода и методом спекания. Поэтому углерод как огнеупорный материал используют обычно в комбинации с тугоплавкими оксидами, причем стремятся, как можно больше увеличить долю углерода. Однако углерод используют и в чистом виде: углеродные блоки, пироуглерод и др. Углерод исключительно термостоек: его модуль упругости 2 ГПа (что на 2 порядка ниже, чем у оксидов). Углеродистые материалы характеризуются низким ТКЛР и высокой теплопроводностью. Таким образом, углерод в восстановительной среде обладает высшими качествами огнеупорного материала.

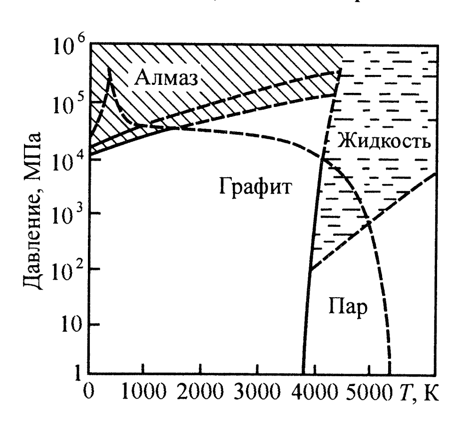


Рис. 3.68. Диаграмма состояния углерода

Основным свойством углеродистых и углеродосодержащих материалов, определяющим сроки эксплуатации, является устойчивость к окислению. Сопротивляемость к окислению зависит от упорядоченности кристаллической структуры, которая в наибольшей степени проявляется у графита. Кристаллический графит относится к тригональной сингонии и имеет сложное слоистое строение вследствие тесного расположения атомов углерода в параллельных плоскостях. В таком слое атомы размещены в углах правильных шестиугольников, так что каждый из них имеет трех соседей на расстоянии 0,142 нм (расстояние соответствует ковалентному радиусу углерода); расстояние между слоями, равное 0,3356 нм, соответствует так называемому усеченному радиусу (рис. 3.69). Связь между слоями обусловлена силами Ван-дер-Ваальса.

Характерные свойства графита: совершенная спайность и пластинчатая форма частиц в порошках зависят от слабости связи между атомными слоями. Вдоль этих слоев кристалл графита легко расщепляется на тонкие пластинки. В межслоевое пространство могут проникать различные молекулы и атомы, образуя так называемые соединения внедрения в графит, при этом плоскости сетки графита сохраняются. Благодаря высокой энергии связи атомов углерода (710 кДж/моль) графит остается в твердом состоянии даже при очень высоких температурах (см. рис. 3.68). Скорость испарения его в вакууме при 2000 °С

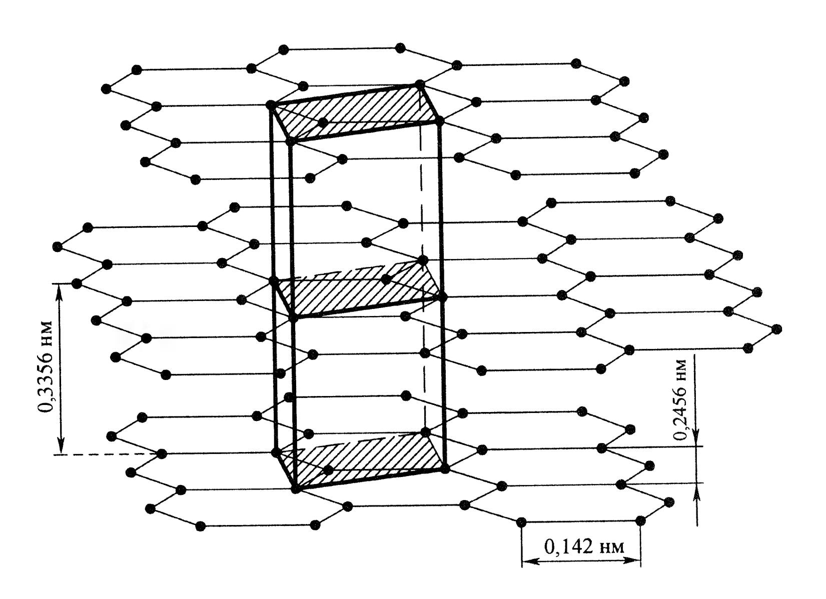


Рис. 3.69. Гексагональная структура графита

составляет $6 \cdot 10^{-9}$ г/(см^2·с), а упругость паров достигает 0,1 МПа только при температуре сублимации 3850 K. Длина связей C–C определяет энергетическую характеристику, состояние атома углерода и величину его ковалентного радиуса (табл. 3.38).

***Таблица 3.38.* Характеристика длин связей C–C в углероде**

Связь	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль	Ковалентный радиус атома, нм
C–C	0,1540	347,1	0,0771
C=C	0,1353	613,4	0,0667
C≡C	0,1205	837,4	0,0603

Из рис. 3.69 следует, что структура графита выражается чередованием слоев *ab ab ab* ... , т. е. по оси *c* третий слой имеет точно такое же расположение атомов, что и первый и т. д. Подобная структура соответствует гексагональной структуре с четырьмя атомами углерода в элементарной ячейке, т. е. в графите имеется два вида кристаллографически разных атомов углерода. Подобная структура предопределяет сильную анизотропию физико-механических свойств вдоль параллельных и перпендикулярных направлений к поверхности чешуек графита. Реже встречается метастабильная (ромбоэдрическая) форма графита с чередованием слоев *abc abc abc* ... , которая при нагревании переходит в гексагональную.

Углерод предотвращает проникновение шлака в огнеупоры, что связано с его низкой смачиваемостью расплавом шлака и способностью восстанавливать оксиды железа в шлаке, повышая при этом вязкость и температуру их плавления. Газообразные продукты взаимодействия (CO и CO_2) заполняют поры и создают противодавление, препятствуя проникновению шлака, а в периклазоуглеродистых огнеупорах восстановление MgO дополнительно увеличивает давление газа в порах изделия и последующую конденсацию паров оксида магния с образованием белой зоны.

В огнеупорах системы *Me*O–C (оксид–углерод) протекает реакция *Me*O + C = *Me* + CO, которую обычно рассматривают как результирующую двух сопряженных реакций

$$MeO + CO = Me + CO_2 \qquad (a)$$

$$CO_2 + C = 2CO \qquad (b)$$

$$MeO + C = Me + CO. \qquad (c)$$

Условием равновесия системы, т. е. реакции (*c*), является одинаковый состав равновесной газовой фазы (CO + CO_2) уравнений (*a*) и (*b*). Если *Me*O, C и *Me* являются твердыми фазами и в системе не образуются твердые растворы, равновесие реакции (*c*) определяется одной степенью свободы. Поэтому при фиксированном давлении в системе температура, при которой реакция (*c*) находится в равновесии, имеет строго определенное значение и называется температурой начала восстановления оксида металла углеродом – $T_{н\,в}$.

Из огнеупорных оксидов в сочетании с углеродом наибольшее применение получили MgO, Al_2O_3, CaO, SiO_2, ZrO_2, Cr_2O_3 и их соединения – шпинели, муллит и т. п. (рис. 3.70). Взаимодействие оксида магния с углеродом выражается уравнениями (*A*) и (*B*):

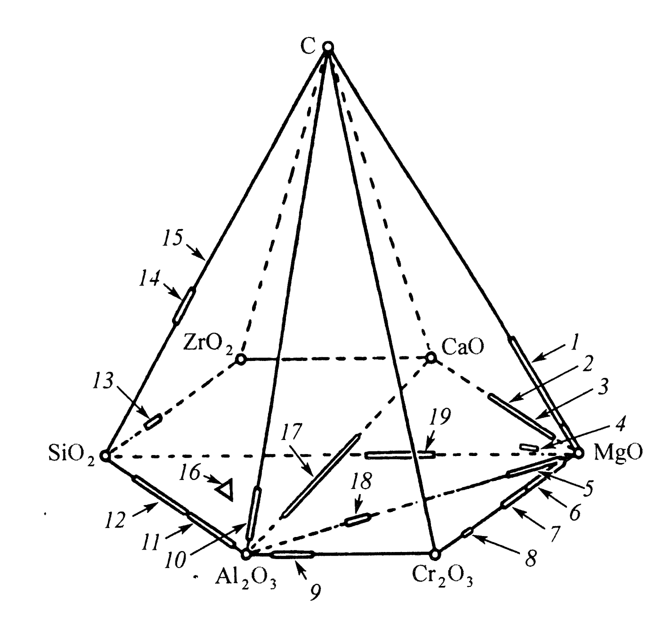


Рис. 3.70. Диаграмма оксидно-углеродистой системы C–MgO–CaO–ZrO_2–Al_2O_3–Cr_2O_3–SiO_2 (по H. Barthel):

1 – периклазоуглеродистые; *2* – доломитовые; *3* – периклазодоломитовые; *4* – периклазоцирконовые; *5* – периклазошпинельные; *6* – периклазохромитовые; *7* – хромитопериклазовые; *8* – хромитовые; *9* – хромитокорундовые; *10* – корундоуглеродистые; *11* – высокоглиноземистые; *12* – алюмосиликатные; *13* – цирконовые; *14* – карбидкремниевые; *15* – алюмокарбидкремниевые; *16* – бадделеитокорундовые; *17* – алюмокальциевые цементы; *18* – шпинельные; *19* – магнезиальносиликатные

$$MgO_{тв} + C_{тв} = Mg_г + CO_г, \quad (A)$$

$$MgO_{тв} + CO_г = Mg_г + CO_г. \quad (B)$$

Термодинамическая температура начала реакций (*A*) и (*B*) составляет 1297 и 1886 °С соответственно, но реакция (*A*) протекает только в начальный период, пока существует контакт твердых фаз.

В системе Mg–C образуются карбиды Mg_2C_3 и MgC_2. Оба карбида находятся в виде метастабильных фаз и при нормальных условиях не существуют.

Металлический магний имеет низкую точку кипения, а его пары при температуре эксплуатации периклазоуглеродистых изделий обладают высокой упругостью, что является причиной испарения и последующего его окисления и осаждения в холодных зонах изделия.

Оксид кальция взаимодействует с углеродом по реакциям $CaO_{тв} + 3C_{тв} = CaC_{2тв} + CO_г$ и $CaO_{тв} + C_{тв} = Ca_г + CO_г$ путем диффузии углерода в известь. При этом образуются карбид кальция CaC_2 и пары кальция, которые в дальнейшем тоже образуют карбид.

В бинарной системе CaO–CaC_2 не образуется каких-либо соединений или твердых растворов. Эвтектическая смесь компонентов в соотношении 1:1 плавится при 2200 K.

Устойчивыми фазами в системе Al_2O_3–C являются Al, Al_4C_3, Al_2O_3 и C, а также оксикарбиды алюминия Al_2OC и Al_4O_4C, причем оба соединения распадаются по перитектической реакции (рис. 3.71). Высокая устойчивость Al_2O_3 в восстановительной среде связана с его низкой упругостью диссоциации ($4{,}7 \cdot 10^{-18}$ ат) по сравнению с подобными показателями у других высокоогнеупорных оксидов ($1{,}5 \cdot 10^{-10}$ ат у Cr_2O_3 и $1{,}4 \cdot 10^{-7}$ ат у MgO).

Равновесная диаграмма Si–O–C системы SiO_2–C показана на рис. 3.72. На этой диаграмме точка *A* отвечает условиям существования газообразного CO с твердыми

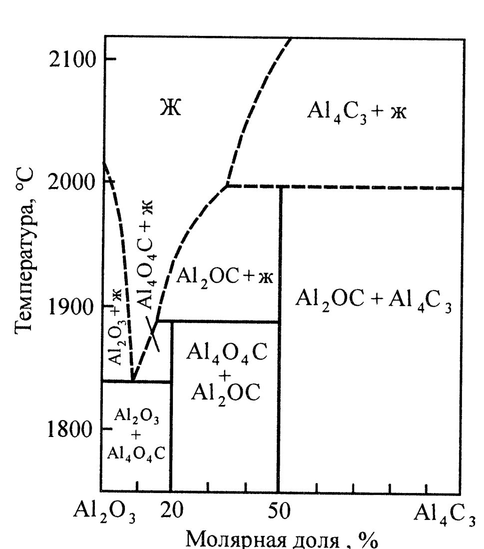


Рис. 3.71. Диаграмма состояния системы Al_2O_3–Al_4C_3

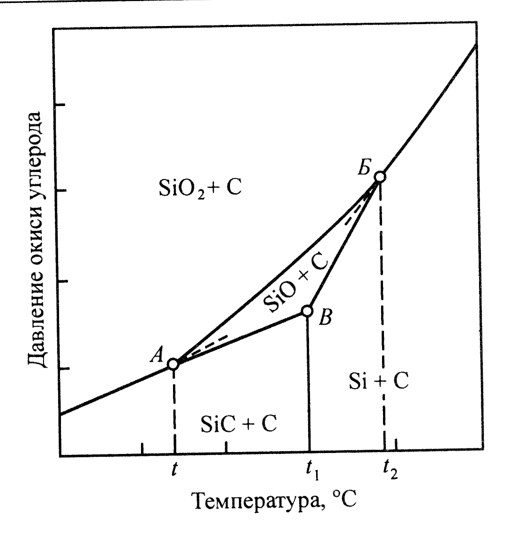


Рис. 3.72. Диаграмма состояния системы Si–O–C

фазами SiC, C, SiO_2 и SiO. Температура t_1 соответствует температуре диссоциации SiC на кремний и углерод и равна 2760 °С при давлении 1 ат. В точке *В* находятся в равновесии четыре конденсированные фазы: SiO, SiC, Si и C с газообразным CO, а в точке *Б* при температуре t_2 – SiO_2, SiO, Si и C с оксидом углерода. Процесс взаимодействия кремнезема с углеродом является сложным, при котором идет ряд промежуточных реакций, приводящих к образованию газообразных монооксидов углерода и кремния. Из большинства частных реакций в системе Si–O–C наиболее вероятными считаются следующие:

$$SiO_{2тв} + 2CO_г = Si_г + 2CO_{2г},$$
$$SiO_{2тв} + CO_г = SiO_г + CO_{2г},$$
$$SiO_{2тв} + C_{тв} = SiO_г + CO_г,$$
$$SiO_{2тв} + 2C_{тв} = Si_г + 2CO_{2г},$$
$$Si_г + C_{тв} = SiC_{тв},$$
$$SiO_{2тв} + 3C_{тв} = SiC_{тв} + 2CO_г,$$
$$SiO_{2тв} + Si_г = 2SiO_г.$$

В местах контакта твердых частиц SiO_2 и углерода реакция происходит лишь в начальной стадии, так как образующийся слой SiC прерывает этот контакт и твердофазный процесс прекращается. Поэтому определяющую роль в образовании карбида кремния играет реакция $SiO_г + 2C_{тв} = SiC_{тв} + CO_г$. Образование SiO при взаимодействии SiO_2 с углеродом происходит при 1260–1300 °С, а полное восстановление до металлического Si – при температуре около 1600 °С.

В корундографитовых огнеупорных материалах, в шихту которых вводится элементный кремний, взаимодействие между Si и углеродом начинается при 1150 °С и с ее повышением количество SiC возрастает (рис. 3.73). В интервале 1150–1250 °С первоначально образуется β-SiC, обладающий рентгеноаморфной структурой. При дальнейшем повышении температуры вплоть до 2000 °С происходит рост β-SiC, который затем (>2000 °С) переходит в α-SiC.

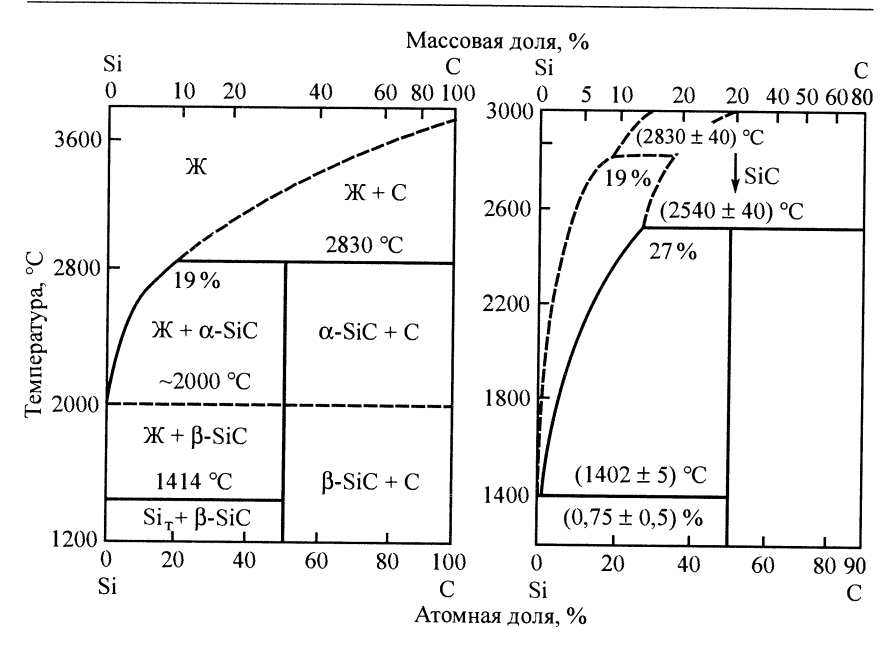


Рис. 3.73. Диаграмма состояния системы Si–C

3.8.2. Углеродистые огнеупорные изделия

Различают следующие углеродистые огнеупорные изделия: угольные, коксовые, графитированные. Производство всех их разновидностей осуществляется по одной и той же принципиальной технологической схеме, показанной на рис. 3.74.

Исходные материалы. Сырье

Термоантрацит. Термоантрацитом называется продукт, получаемый из антрацита путем термической обработки его в шахтных печах при 1250–1300 °С в течение 18–24 ч. Обжиг происходит за счет сгорания 15–20 % антрацита. Для производства термоантрацита применяют антрацит зольностью менее 5 %, содержащий менее 2,5 % серы, плотностью более 1,5 г/см^3 в кусках размерами 50–120 мм при содержании менее 5 % мелочи (кусков размером <50мм).

Коксы. Коксы всех видов являются искусственными угольными материалами. Различают нефтяные, пековые и каменноугольные коксы.

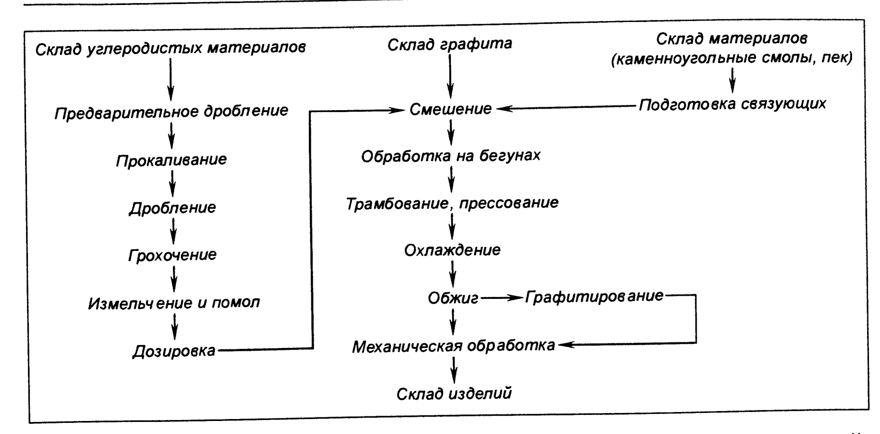


Рис. 3.74. Технологическая схема производства углеродистых изделий

Наиболее ценны малозольные коксы. Нефтяные коксы представляют собой твердые углеродистые продукты, получаемые из нефтяных остатков при воздействии на них температуры 500–700 °С. При нормальном давлении этот процесс называют пиролизом, при повышенном – крекингом. Пековый кокс получают из каменноугольного пека. Каменноугольные коксы получают путем коксования некоторых типов каменных углей или их смесей. В производстве углеродистых изделий обычно применяют литейный кокс, получаемый при более высоких температурах коксования. Такой кокс прочнее доменного и менее зольный. Пористость кокса в среднем около 45 %. Коксовая мелочь, получаемая при производстве кокса и называемая коксиком, используется в производстве углеродистых изделий в качестве засыпки.

Графит. Все разнообразные свойства графитов зависят от их структуры, т. е. от величины, формы и взаимного расположения кристаллов. Эти показатели служат основой структурной классификации, в соответствии с которой выделяют следующие виды графитов: явнокристаллические, скрытокристаллические и графитоиды; последние промышленного значения не имеют. К явнокристаллическим относятся все крупнокристаллические графиты, состоящие из кристаллов со средними размерами более 1 мкм. Скрытокристаллические, или криптокристаллические, и аморфные графиты сложены из кристаллов размерами от 1 до 0,01 мкм и в плотной массе в микроскоп неразличимы.

В реальной структуре графита имеются различные дефекты и прежде всего дислокации, из-за чего изменяются его свойства. Основные

типы таких дефектов: дефекты упаковки слоев (нарушение последовательности их чередования, так называемое турбостратное состояние); дефекты в связях кристаллической решетки (разделение слоев кристалла на конечные кристаллиты); краевые и «дырочные» дефекты; дефекты, вызванные внедрением инородных атомов (слоистые соединения, включения). Графиты обладают малым коэффициентом трения и легкой полируемостью, жирностью на ощупь и пластичностью. Эти поверхностные свойства связаны с дисперсностью и легкой расщепляемостью графита по плоскостям спайности, что позволяет из некоторых видов графитовых порошков прессовать изделия под давлением около 400 МПа без каких-либо связующих материалов.

При дроблении и измельчении происходит разрушение графита по базисным плоскостям с разрывом слабых межслоевых связей. Предел прочности при сжатии графита составляет 10 и 48, при растяжении 0,48 и 10,5 соответственно параллельно и перпендикулярно оси *c*. Помол графита затруднен вследствие слипания частиц. При растирании графита по поверхности на ней образуется тонкая пленка, по которой происходит скольжение. Чем тоньше и дисперсней чешуйки графита, тем он жирнее на ощупь.

В противоположность металлам, прочность которых с повышением температуры уменьшается, прочность поликристаллического графита с повышением температуры испытания увеличивается. Так, предел прочности при сжатии графита возрастает от 9,7 (при комнатной температуре) до 23,2 МПа (при 1870 K). Пикнометрическая плотность различных углеродистых материалов, прокаленных при 3000 °C, приведена в табл. 3.39. Пикнометрическая плотность несколько ниже рентгенографической из-за присутствия дефектов и пор, недоступных пикнометрической жидкости.

Таблица 3.39. Пикнометрическая плотность углеродистых материалов

Материал	Плотность, г/см^3	Материал	Плотность, г/см^3
Активный уголь	1,46	Ацетиленовая сажа	2,04
Древесный уголь мягких пород	1,60	Битуминозный уголь	2,09
Целлюлозный кокс	1,68	Антрацит	2,09
Кокс из древесных смол	1,70	Пековый кокс	2,14
Древесный уголь твердых пород	1,87	Печная сажа	2,18
		Нефтяные коксы	2,20–2,26
		Природный графит	2,26

При взаимодействии углерода с кислородом протекают реакции $C_{тв} + O_{2г} = CO_{2г}$; $C_{тв} + 1/2\ O_{2г} = CO_г$; $CO_г + 1/2\ O_2 = CO_{2г}$; $C_{тв} + CO_{2г} = 2CO_г$. При нормальном давлении графит начинает взаимодействовать с O_2 при 400 °C, с CO_2 – выше 600 °C, с паром H_2O – примерно при 640 °C. Температура начала взаимодействия зависит от совершенства структуры и кристаллического строения углеродистых материалов: чем выше упорядоченность структуры, тем ниже способность к взаимодействию.

Горючесть – одна из характеристик углеродосодержащих материалов. Это температура, при которой за 10 мин сгорает 3 % навески углерода, она составляет 720–730 °C для чешуйчатого графита, 695 °C для плотнокристаллического, 540 °C для кокса, 510–550 °C для криптокристаллического, 460 °C для термоантрацита. В табл. 3.40 приведена характеристика углеродосодержащих материалов.

Таблица 3.40. Характеристика углеродосодержащих материалов

Показатели	Графит		Кокс	
	тигельный	карандашный	нефтяной, пековый	каменноугольный
Влажность, %	<1	<2	<3	<4
Зольность, %	8–11	5–8	0,3–0,8	10–12
Выход летучих, %	<2	–	<7	<1,5

Связующие материалы. Связующими материалами в производстве углеродистых изделий служат каменноугольные смола и пек, дающие после термической обработки коксовый остаток, связывающий отдельные зерна и придающий изделиям прочность. Качество связи оценивают по выходу летучих, кокса и свободного углерода. При соотношениях летучих, кокса и свободного углерода, равном 3,9:2,4:1, выход свободного углерода должен составлять 15–16 %. При соотношении тех же компонентов 2,9:2,2:1 выход свободного углерода достигает 20 %, а при 1,6:2,4:1 – не менее 35 %. Вторая роль связующего заключается в придании формуемой массе необходимых пластических свойств. Эти две функции связующего не зависят друг от друга, но обязательны для любого вида.

Каменноугольная смола – вязкая жидкость от темно-коричневого цвета до черного плотностью 1,15–1,25 г/см^3. Состав и физические свойства смол весьма разнообразны; они зависят в основном от температурных условий коксования. Качественная, хорошо сваренная

смола должна содержать влаги менее 2 % и более 9 % свободного углерода; ее плотность должна составлять 1,16–1,20 г/см³.

Пек – твердое, блестящего черного цвета вещество. Его получают в виде остатка после отгонки последних фракций каменноугольной смолы при 360 °С. Состав пека весьма сложен. В зависимости от глубины переработки каменноугольной смолы получают пеки с различной температурой размягчения. Температура размягчения пека колеблется в следующих пределах: мягкого 40–55°С, средней твердости 65–75°С, твердого выше 75°С. Общими нормируемыми показателями качества пеков являются температура размягчения $t_р$, коксовый остаток, содержание вещества, нерастворимого в толуоле и антраценовом масле, зольность и частично плотность. Содержание воды в пеке должно быть менее 0,5 %. Она находится в пеке либо в механически взвешенном состоянии, либо в тонкодисперсном поглощенном; последняя удаляется с трудом выше 130°С и вызывает вспенивание пека. Пеки относятся к плохим проводникам тепла, как это следует из нижеприведенных данных:

Температура, °С	68,8–100,8	132,5–168,0	178,0–202,0	182,2–270,0
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,976–0,1316	0,0980–0,1546	0,1056–0,1605	0,1068–0,1697

В технологии используют искусственно приготовленную смолу, называемую препарированной. Она состоит из смеси 73,5 % каменноугольного пека, 18,0 % антраценового масла и 8,5 % нефтяного битума и не содержит бензола. В этой смеси антраценовое масло служит растворителем пека, битум вводят как регулятор вязкости смолы, а пек, коксуясь при обжиге, образует коксовую связку.

Производство изделий

Кокс и антрацит прокаливают при высокой температуре без доступа воздуха. При этом в материалах сырья происходят сложные физико-химические изменения и стабилизируются физико-химические свойства. Обычно температура прокаливания поддерживается не ниже температуры последующего обжига. С увеличением размера изделий возрастает верхний предел крупности сыпучих материалов. Однако величина наиболее крупных зерен, как правило, не превышает 10 мм, в противном случае увеличивается неоднородность изделий. Каждый вид углеграфитовой продукции имеет свой рецепт изготовления, выработанный многочисленными экспериментами.

Изделия из тонкозернистой массы при обжиге дают большую усадку и имеют пониженную кажущуюся плотность. Но прочность их

выше, чем изделий из крупно- и среднезернистых масс. Хорошее качество изделий обеспечивается зерновым составом, содержащим 40 % крупной фракции и 60 % мелкой, при условии, что отношение средней величины частиц крупной фракции и мелкой ≈10:1.

Графит вводят в шихту для повышения пластичности массы, а также увеличения электропроводности и теплопроводности изделий. Связующие материалы в производстве углеродистых изделий играют двоякую роль; кроме придания связности массе, они пластифицируют ее и, коксуясь при обжиге, обусловливают спекание зернистых материалов, сопровождающееся обычно усадкой. Количество связки в смеси должно составлять 20 % в грубозернистых смесях и до 25 % в тонкозернистых. Для увеличения теплопроводности углеродистых изделий в состав шихты вводят искусственный графит, имеющий теплопроводность более 80 Вт/(м·К), и улучшают упаковку шихты путем подбора плотности укладки частиц твердого заполнителя.

При высоком содержании графита (>80 %) ухудшается прессуемость масс, снижаются прочностные свойства и появляются технологические сложности в процессе прошивного прессования. В формованном сырце возникают внутренние напряжения, которые в ходе дальнейшей термообработки образуют трещины и другие дефекты. Поэтому общее содержание графита в высокотеплопроводных блоках не превышает 40 %.

Для смешения масс применяют двухвальные смесители и смесительные бегуны. Особенность этих машин заключается в наличии устройства для обогрева паром. Установлено, что нагрев массы для прессования должен быть на 20–30 град выше температуры размягчения связки. Изделия из разных углеродистых масс изготавливают прессованием на гидравлических прессах и методом трамбования. Для этого применяют гидравлические прессы двух типов: с глухой матрицей и прошивные. Первые (мощностью 100–300 т) применяют для формования небольших изделий, вторые (1000–2500 т) – для крупных. Прошивные (мундштучные) прессы широко применяют для получения большемерных углеродистых изделий. Принцип действия этих прессов заключается в продавливании массы через мундштук. Прессование углеродистых масс характеризуется некоторыми специфическими особенностями. Эти массы обладают сравнительно большой упругостью. По выходе из мундштука поперечные размеры изделий увеличиваются на 1–3 %. После выхода из глухой пресс-формы увеличение размеров достигает 2–5 %.

В процессе прессования важен подбор температурного режима. Температура массы должна быть ниже той, при которой происходит

деформация изделий под тяжестью собственного веса. При размягчении связки из каменноугольного пека при 70 °С температура массы должна составлять 90–100 °С в зависимости от размера изделий. Нагрев стенок пресс-форм должен быть на 5–10 град выше температуры массы. Давление на массу составляет около 20,0 МПа. При прессовании изделий в глухой пресс-форме величина необходимого давления зависит от размера изделий, состава и вязкости массы. Крупные изделия из грубозернистой массы прессуют под давлением 50–60 МПа, а из тонких порошковых смесей – под давлением 100–200 МПа. После прессования изделия сразу же охлаждают в водяной ванне (холодильнике).

При обжиге каждая твердая частица изделия, покрытая пленкой связующего материала, связывается с соседними частицами тонким слоем кокса. Образовавшийся за счет связки такой коксовый каркас придает углеродистым изделиям механическую прочность. Выше 300 °С происходят разложение связующего и выделение основной массы летучих. При 400–450 °С вследствие коксования связки начинается упрочнение изделий. В последней стадии обжига выше 600 °С изменение свойств изделий замедляется, происходит превращение полукокса в кокс и затем его термическое старение, выражающееся в постепенном уменьшении усадки и увеличении плотности и прочности. Характер термохимических реакций меняется в присутствии высокодисперсных заполнителей, имеющих удельную поверхность частиц более 0,1 м^2/г. Оксиды SiO_2, Al_2O_3, элементный кремний вызывают развитие процессов поликонденсации, повышая выход коксового остатка, и образуют тонкокапиллярную структуру кокса. Каждый пек формирует свою структуру при обжиге изделий, а комбинация высоко- и низкотемпературных пеков позволяет регулировать структуру коксового остатка.

Традиционные углеродистые блоки для доменных печей имеют средний размер пор 12–15 мкм, общую пористость около 20 %, открытую пористость 18–19 %. Стойкость этих блоков увеличивается на несколько лет, если уменьшить средний диаметр пор до 1 мкм. Такая структура углеродистых блоков достигается путем введения в антрацитовую смесь элементарного кремния и глинозема. Мелкопористая структура препятствует проникновению в поры чугуна и щелочей.

Для изготовления подовых углеродистых блоков для электролизеров в алюминиевой промышленности основными сырьевыми материалами являются антрациты (электро- и газокальцинированные), искусственный графит и пек, технические характеристики которых приведены в табл. 3.41.

Таблица 3.41. **Характеристика основных исходных материалов для производства подовых углеродистых блоков**

Материал	Содержание золы, %, не более	Кажущаяся плотность, г/см^3, не менее	Влажность, %, не более	Удельное электросопротивление, мкОм·м, не более
Антрацит:				
газокальцинированный	2,9	1,74	0,2	1000
электрокальцинированный	2,7	1,83	0,1	750
Искусственный графит	0,2	2,21	0,1	100

Электрокальцинированный антрацит получают путем термообработки антрацита в электрокальцинаторе ИЭТ-10 при 1800 °С, газокальцинированный – во вращающейся прокалочной печи при 1300 °С; искусственный графит – из нефтяного кокса с содержанием серы не более 1,5 % путем графитации выше 2500 °С.

Подовые блоки изготовляют методом прошивного прессования (экструзии) на прессе усилием 300 т. Промышленно-выпускаемые подовые блоки марок Н-1, Н-2 и Н-3 имеют технические характеристики, приведенные в табл. 3.42.

Таблица 3.42. **Техническая характеристика подовых блоков различных марок**

Показатели	Н-1	Н-2	Н-3
Плотность, г/см^3, не менее:			
кажущаяся	1,55	1,57	1,58
истинная	1,89	1,95	2,02
Общая пористость, %, не более	19,5	19,0	22,0
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	34	32	21
Модуль упругости, ГПа, не более	12	10	8
ТКЛР в интервале 20–520 °С, 10^{-6} К$^{-1}$	3,5	3,3	3,1
Теплопроводность при 20°С, Вт/ (м·К), не менее	9	12	20
Расширение, %	0,7	0,5	0,3

Блоки марки Н-1 изготовляют на основе газокальцинированного антрацита с содержанием искусственного графита 40 %, блоки марки Н-2 – на основе электрокальцинированного антрацита с содержанием

искусственного графита 40 %, блоки марки Н-3 – только на основе искусственного графита.

Углеродистые изделия обжигают в различных печах – в периодических (муфельных), туннельных и электрических; туннельные печи предпочтительнее остальных. Для обжига крупных изделий в туннельной печи на вагонетке устраивают специальную камеру из углеродистых огнеупоров. Мелкие изделия обжигают в капселях. Температура обжига около 1400 °С. Обжигаемые углеродистые изделия обязательно засыпают антрацитом, коксиком или крупным кварцевым песком. Общая продолжительность обжига от 15 до 30 сут. Изделия после обжига хорошо поддаются механической обработке: распиловке, сверлению и т. п. Углеродистые блоки для доменных печей после обжига подвергают графитизации. Графитизация осуществляется в электрической печи, в которой элементами сопротивления являются сами блоки. Электрический ток, проходя по блокам, разогревает их примерно до 2500 °С. Расход электроэнергии составляет 3000–5000 кВт·ч/т. Обжиг происходит в защитной среде и в засыпке. Аморфный углерод при этом переходит в искусственный графит, удаляются летучие, происходит рост кристаллов графита, создается структура графитококсовых зерен на графитированной связке.

Свойства углеродистых изделий. Углеродистые блоки применяют для кладки лещади и горна доменной печи. Характеристика изделий приведена в табл. 3.43.

Таблица 3.43. **Техническая характеристика углеродистых блоков**

Показатели	Углеродистые обычные	Углеродистые микропористые	Графитированные
Содержание углерода, %	85	>80	99
Зольность, %	2,5–7,0	<20	<1
Кажущаяся плотность, г/см^3	1,55–1,65	1,58	1,45–1,7
Открытая пористость, %	15–18	14	1–2
Предел прочности при сжатии, МПа	25–30	40	100,0
Дополнительный рост после обжига при температуре 1600 °С, %	0–0,3	–	–
Газопроницаемость, мкм^2	0,5–0,8	–	–
ТКЛР в интервале 0–700 °С, 10^{-6} С$^{-1}$	3,7	3,7	2,6
Теплопроводность при средней температуре 400 °С, Вт/(м·К)	6,7–7,1	12	100
Термостойкость, водяные теплосмены (потери в массе только за счет сгорания углерода)	>25	–	–
Средний размер пор, мкм	12	0,8	–

Из других свойств углеродистых изделий следует отметить несмачиваемость их шлаком, с которым они лишь незначительно взаимодействуют. Так, при 1000–1100 °С они окисляются оксидами железа и марганца по реакциям

$$FeO + C \rightarrow Fe + CO,\ MnO + C \rightarrow Mn + CO.$$

Углерод взаимодействует с парами воды по реакциям

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2,\ C + H_2O \rightarrow CO + H_2.$$

Первая реакция происходит выше 500 °С, вторая – при 600–1000 °С и выше. Выше 700 °С углеродистые изделия взаимодействуют с углекислотой, так как при этом равновесие реакции $C + CO_2 = 2CO$ смещается вправо и скорость образования CO увеличивается. Для углеродистой кладки в доменной печи используют крупные блоки с наибольшими размерами (6,4×0,8×0,6 м). Углеродистые изделия широко используются в печах черной и цветной металлургии, химической промышленности, электротермических печах (угольные сопротивления) и др. Большое количество новых огнеупорных изделий изготовляют из специфических форм графита: рекристаллизованного, волокнистого, стеклографита, порографита и т. п.

В равновесных условиях карбид кремния является строго стехиометрическим соединением. Карбид кремния не имеет конгруэнтной точки плавления и при нагревании разлагается на графит и газовую фазу, содержащую пары кремния. Температура диссоциации SiC при атмосферном давлении равна 2600 °С. Растворимость углерода в твердом кремнии очень мала и при температуре его плавления не превышает $5 \cdot 10^{-3}$ % (атомных). В расплавленном кремнии растворимость углерода зависит как от температуры, так и от активности исходного углерода, связанной со степенью его кристалличности. Так, при растворении сажи в расплаве кремния при 1700 °С растворимость составляет 0,27 % (атомных).

Содержание примесей влияет на теплопроводность кристаллов SiC. Чистые монокристаллы SiC имеют теплопроводность, равную 490 и 90 Вт/(м·К), соответственно при 300 и 1200 К. С повышением содержания примесей в монокристаллах теплопроводность SiC уменьшается, причем различие в теплопроводности в зависимости от типа и концентрации примесей может достигать 10–20 раз. Например, монокристалл α-SiC технической чистоты имеет теплопроводность 41,0 и 21,3 Вт/(м·К) соответственно при 20 и 1000 К.

3.8.3. Огнеупоры системы тугоплавкие оксиды–углерод

Для производства углеродоксидных огнеупоров используют скрытокристаллический и чешуйчатый графит. Благодаря высокой энергии связи атомов углерода (710 кДж/моль) графит остается в твердом состоянии даже при очень высоких температурах. Графит обладает специфическими свойствами: он отличается высокой теплопроводностью – у естественного графита плотностью 1,58 г/см^3 теплопроводность при 80 °С составляет 13,4, а при 560 °С 100 Вт/(м·К); его ТКЛР в интервале 0–700 °С составляет $5 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$; графит не смачивается шлаками и лишь незначительно взаимодействует с некоторыми шлакообразующими оксидами типа FeO, MnO; для графита характерна способность, подобно жидкостям, образовывать тонкие пленки на поверхности твердых материалов, поэтому графит значительно повышает пластичность масс. Графит горюч, и это существенный его недостаток как огнеупора. Однако в газовой среде, не содержащей кислород, он обладает исключительно высокой температурой плавления, достигающей (4200±50)°С.

Свойства графита обусловили его использование для производства графито-оксидных изделий: тиглей для плавки сталей и цветных металлов, желобов для транспортировки расплавленного чугуна, пробок для стопорных устройств при разливке наиболее агрессивных марок сталей, стаканов для непрерывной разливки стали и т. п. Графит, добавляемый в шамотные массы, повышает теплопроводность, снижает ТКЛР и тем самым увеличивает термостойкость изделий. Графит в восстановительных условиях повышает огнеупорность смеси и температуру деформации изделий под нагрузкой при высоких температурах.

Открытая пористость технического графита находится в пределах 15–30 %. Поры исключительно мелкие, порядка 1–5 нм. Удельная поверхность составляет 0,47–0,87 м^2/г, у окисленных графитов – до 2 м^2/г.

Окисление технического графита при нормальном давлении начинается от 400 °С и носит сорбционно-химический характер. Взаимодействие графита с тугоплавкими оксидами начинается с торцов пакета графита и зависит от межплоскостного расстояния. Продуктами взаимодействия являются карбиды и оксикарбиды металлов MeC_xO_y. Оксикарбиды являются типичными веществами переменного состава, занимающими промежуточное положение между карбидами и оксидами. Так, при взаимодействии Al_2O_3 с углеродом образуется карбид алюминия Al_4C_3. В интервале 1700–2000 К реакция протекает по схеме

$$Al_2O_3 \xrightarrow{+C} Al_2OC \xrightarrow{+C} Al_4O_4C \xrightarrow{+C} Al_4C_3.$$

Последние два продукта взаимодействуют между собой по реакции

$$Al_4O_4C + Al_4C_3 \rightarrow 8Al + 4CO.$$

Свойства фаз в системе Al–O–C приведены ниже:

Фаза	Al_4O_4C	Al_2OC	Al_4C_3	$AlO \cdot Al_2O_3$
Температура плавления, °С	1880	2000	2100	1980–1990
Плотность, г/см^3	2,65	3,00	2,36	3,72–3,84
Микротвердость, МПа	161	140–160	130	207

Выше 1600 °С в смеси глинозема и углерода в защитной среде образуется соединение со структурой шпинели ($AlO \cdot Al_2O_3$). Карбид алюминия (Al_4C_3) на воздухе гидратируется, образуя AlO(OH) со значительными объемными изменениями, приводящими к разрушению огнеупора. Монооксикарбидалюминий (Al_2OC), хотя и устойчив к воздействию влаги, но интенсивно разрушается железом. К карбидообразующим элементам относятся переходные металлы 4-, 5- и 6-го периодов, а также Si и Al. При взаимодействии оксидов других металлов с углеродом образуются оксиды низшей валентности и в конечном результате восстановление идет до металла.

Комбинация углерода и тугоплавких оксидов преследует две цели: защиту углерода от окисления и предупреждение смачивания оксидов шлаками. Это достигается в том случае, когда зерна оксидов покрыты углеродистым веществом, а в межплоскостное пространство графита внедряются оксиды. С увеличением содержания углерода повышаются шлакоустойчивость и термостойкость, но в то же время снижаются механическая прочность и устойчивость к окислению.

Производство корундографитовых огнеупоров

Для производства корундографитовых огнеупоров применяют электрокорунд, графит, глину, карбид кремния и металлический кремний. Отличительными особенностями огнеупоров системы Al_2O_3–SiC–C являются высокая коррозионная стойкость и повышенная термостойкость благодаря совместному влиянию чешуйчатого графита и SiC (рис. 3.75).

Из корундографитовых масс изготовляют защитные трубы, плиты для шиберных затворов, стаканы и стопоры-моноблоки, применяемые при разливке стали на МНЛЗ. Технологическая схема производства показана на рис. 3.76.

Состав шихты, мас. %: электрокорунд 55, графит 20, глина 15, карбид кремния 7, металлический кремний 3. Крупные куски кристал-

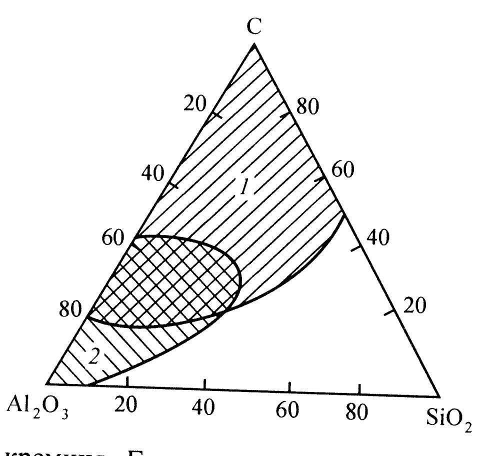


Рис. 3.75. Диаграмма состояния системы Al_2O_3–SiO_2–C с указанием взаимно перекрывающихся зон с хорошей термо- (*1*) и коррозионной (*2*) стойкостью

лического кремния предварительно измельчают в щековой, а затем в валковой дробилках и направляют в вибромельницу для получения смеси совместного помола кремния и карбида кремния. Готовая смесь должна полностью проходить через сетку № 05. Глину применяют в дисперсном виде (<1мм) влажностью 8–10 %. Глина должна быть высокопластичной, с низким содержанием примесей железа, кальция, магния и щелочей. Введение глины в шихту способствует спеканию изделий и защите частиц графита от окисления.

Шихта корундографитовых огнеупоров является многокомпонентной и последовательность подачи в смеситель каждой составляющей находят опытным путем. Графитосодержащие массы необходимо тщательно и длительно перемешивать, так как водные связки плохо смачивают графит. Длительность смешения в Z-образных смесителях

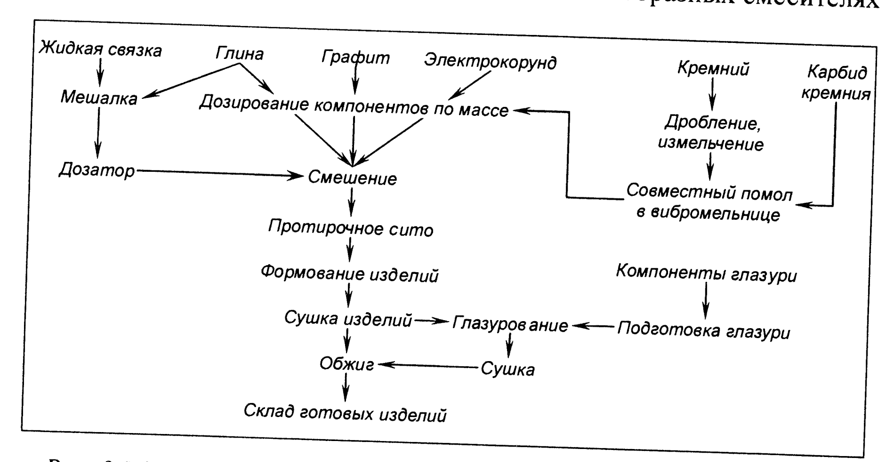


Рис. 3.76. Технологическая схема производства корундографитовых изделий

составляет 40–70 мин. Замена Z-образного смесителя на планетарный (фирмы «Айрих») сокращает длительность смешения примерно в 2,0–2,5 раза и улучшает распределение компонентов в шихте. Контроль процесса смешения ведут по влажности и насыпной плотности массы путем периодического отбора проб. Разница в плотности корунда и графита больше, чем у периклаза и графита, и составляет 1,75 и 1,32 г/см^3 соответственно. Чем более разноплотны материалы, тем сложнее их смешивать, и для получения однородной смеси процесс смешения необходимо подбирать для каждой массы индивидуально.

Корундографитовые изделия небольшие по габаритам и сложности формуют на гидравлических, фрикционных или коленно-рычажных прессах, крупногабаритные и сложнофасонные – методом изостатического прессования. Технологическая схема одного из таких участков показана на рис. 3.77. Процесс изостатического формования включает вакуумирование до остаточного давления не более 0,015 МПа; засыпку шихты при одновременной вибрации с частотой 50 Гц, амплитудой колебаний 0,5–0,8 мм и продолжительностью 30–35 с; герметизацию пресс-формы; вакуумирование в течение 5–8 мин до остаточного давления менее 0,015 МПа; извлечение пресс-формы из вакуум-камеры и помещение ее в гидростат; заполнение гидростата жидкостью, прессование под давлением не менее 100 МПа и выдержку под давлением около 30 с; сброс давления, съем пресс-формы с пресса, ее разбирание и извлечение сформованного изделия. Сформованный сырец имеет кажущуюся плотность от 2,55 до 2,7 г/см^3, открытую пористость от 16 до 20 %, предел прочности при сжатии от 5 до 8 МПа.

Огнеупоры системы Al_2O_3–SiC–C. Отличительной особенностью огнеупоров этой системы является их высокая коррозионная стойкость в сочетании с повышенными термостойкостью и прочностью. Добавка SiC снижает окисляемость этих огнеупоров благодаря образованию стекловидного слоя на поверхности футеровки. Состав огнеупоров этой системы, мас. %: SiO_2 7; Al_2O_3 59; SiC 18; C 10. Их кажущаяся плотность 2,78 г/см^3, открытая пористость 11,2 %; предел прочности при сжатии 53 МПа; предел прочности при изгибе при 20°C 23, при 1400°C 5 МПа.

Изделия (для шлакового пояса ковшей, «бойные» плиты и др.) изготавливают безобжиговыми на каменноугольной или синтетической смоле. При этом необходимы точное регулирование количества составляющих и соблюдение гранулометрического состава сырьевых материалов для устранения интенсивного окисления, которое может привести к уплотнению структуры матрицы, что в свою очередь вызовет отслаивание огнеупора.

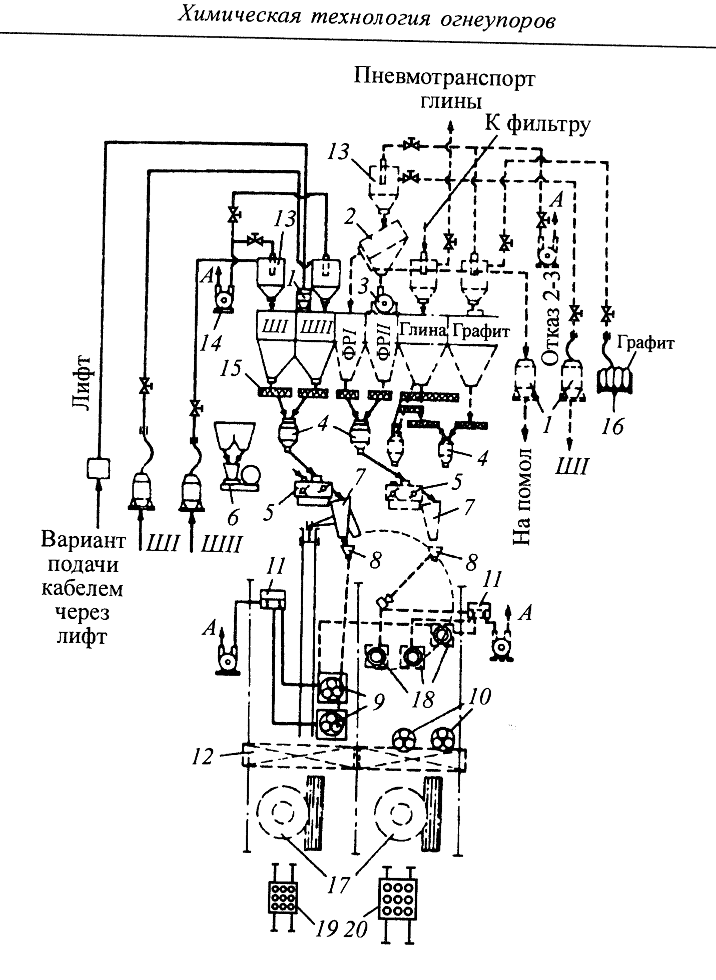


Рис. 3.77. Технологическая схема изостатического прессования огнеупорных изделий:

1 – кюбель; *2* – вибросито; *3* – вибромельница; *4* – весовые дозаторы; *5* – Z-образные смесители; *6* – дозировочные весы; *7* – расходные бункера; *8* – расходные емкости; *9* – стенды для формования изделий; *10* – стенд для сборки кассет; *11* – пульт управления; *12* – кран-балка; *13* – осадители материала, подаваемого пневмотранспортом; *14* – вакуум-насосы системы пневмотранспорта; *15* – шнековые питатели; *16* – поддон (транспортный кюбель); *17* – прессы изостатического формования; *18* – камеры с вибростендами для пресс-форм; *19, 20* – площадочная вагонетка с сырцом; *ШI* и *ШII* – шихты I и II; *ФРI* и *ФРII* – фракции I и II

Для повышения стойкости глиноземграфитокарбидкремниевых огнеупорных изделий их обжигают в условиях, исключающих выгорание графита. Спрессованные изделия покрывают глазурью и сушат. В ОАО «Богдановичские огнеупоры» глазурь получают в шаровой мельнице периодического действия. Готовая глазурь имеет влажность 37–40 % и размер зерен твердой фазы менее 60 мкм. Химический состав глазурей приведен в табл. 3.44.

Таблица 3.44. **Химический состав глазури № 1 и 2, мас. %**

Глазурь	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	P_2O_5	$\Delta m_{прк}$
№ 1	12	70	1	4	3,5	3	8	–	3,5
№ 2	16–22	50–60	0,0–0,3	0,3–0,5	10–16	2–6	0,7–4,0	1,5–2,0	1–3

Высушенный сырец влажностью не более 1 % помещают в емкость с глазурью, затем его подвергают сушке в течение 1–3 ч при 20–25 °С и обжигу. В процессе обжига глазурь, расплавляясь, защищает поверхность изделий от выгорания углерода. Обжигают изделия в туннельных печах по режиму обжига шамотных огнеупоров при температуре около 1380 °С с интервалом проталкивания вагонеток 45 мин. Стаканы и стопоры-моноблоки обжигают в специальных колодцах, выложенных из кирпича, на вагонетке. В один колодец загружают 6–8 изделий.

Открытая пористость обожженных изделий 11–20 %, предел прочности при сжатии 50–55 МПа. Обожженные изделия в некоторых случаях заменяют на безобжиговые на связке из синтетической смолы. Предел прочности при сжатии корундографитовых изделий на такой связке после термообработки при 180–250 °С достигает 115–140 МПа, а открытая пористость составляет 7–9 % (стаканы-коллекторы для шиберных затворов и др.).

Производство графитошамотных изделий

Состав графитошамотных шихт для тиглей, пробок или стаканов неоднороден, с отклонениями в довольно широких пределах. Состав шихт для изготовления графитошамотных тиглей включает 22–25 % глины, 50–48 % графита, 25–30 % шамота, для изготовления пробок – соответствующие компоненты в количестве 30–35, 20–30 и 45–40 %. В качестве связки необходимо использовать тонкодисперсную высокопластичную глину с температурой спекания 1150–1250 °С. Такая глина в смеси с графитом позволяет получить высокопластичную массу, в которой графит наиболее защищен от окисления, а материалу обес-

печивается хорошее спекание. Компоненты шихты дозируют по массе; порошки сначала смешивают всухую, затем увлажняют и перемешивают вторично. Последнюю стадию обработки увлажненной шихты обычно проводят на ленточном прессе, после которого куски массы поступают на 15–20 сут в камеры вылеживания для повышения пластичных свойств. После вылеживания массу еще 2–3 раза пропускают через ленточный пресс, форма мундштука которого обеспечивает получение заготовок необходимой конфигурации. Затем из заготовок путем допрессовки или формования в гипсовых формах изготовляют изделия.

Сушить графитошамотные изделия следует очень осторожно, так как чешуйчатый графит затрудняет перемещение влаги в изделиях. При чрезмерно интенсивной сушке на изделиях легко возникают вздутия и трещины. Особенно трудно сушить тигли, содержащие крупночешуйчатый графит. Поскольку графитошамотные изделия относятся к продукции, изготовляемой малым тоннажом, камерные сушила, в которых можно осуществлять любой режим сушки, следует считать предпочтительными. Для сушки тиглей рекомендуется следующий режим: вначале сушка 5–8 сут при 20–30 °С в невентилируемом помещении, а затем 8–10 сут при 30–40 °С – в вентилируемом. Крупногабаритные тигли сушат дополнительно 3–5 сут при 50 °С. Пробки сушат в течение 15–20 сут: 4–5 сут при 20–25 °С и 10–15 сут при 30–35 °С. Влажность изделий после сушки не должна превышать 3 %.

Обжигают графитошамотные изделия в коксовой засыпке в шамотных капселях при 1300–1350 °С. Обжиг в засыпке – трудоемкая операция, сопровождающаяся большим выделением угольной пыли, поэтому графитошамотные пробки целесообразно обжигать в восстановительной среде без коксовой засыпки в небольших периодических печах муфельного типа. В период охлаждения изделий до 500 °С в печь впрыскивается небольшое количество тонкораспыленного мазута, что предохраняет изделия от выгорания углерода в период охлаждения.

По комбинированному способу производства графитошамотных изделий, включающему сочетание пластического и полусухого способов, брикет для получения «ложного» зернового состава готовят пластическим способом, а изделия прессуют методом полусухого прессования. Графит и глина влажностью около 5 % в соотношениях, соответствующих составу шихты, смешиваются в шаровой мельнице периодического действия в течение 20–30 мин. Затем в смесь добавляют шамот и смешение продолжают еще 5 мин. При большом объеме производства совместный помол осуществляют в трубных мельницах. Такая обработка обусловлена стремлением уменьшить окисляемость графита путем диспергирования и покрытия его поверхности глиной.

Шихта после смешения в шаровой мельнице увлажняется до 20–30 % в двухвальном смесителе, в который подается около 2 % ЛСТ (от сухой массы), и поступает на ленточно-вакуумный пресс. Так получается брикет («валюшка»). Сухой брикет измельчают в зубчатых вальцах с расчетом получения предельного размера зерен 4 мм и менее 0,5 мм в количестве 30–35 %. Высушенный брикет дробят в смеси с влажным, благодаря чему регулируется влажность массы в пределах 6–7 %. Затем масса поступает на домол в гладкие вальцы и протирочное сито с отверстиями диаметром 5 мм. Так получается «ложный» зерновой состав. Крупные частицы размером более 4 мм, необходимые для пропрессовки изделий при полусухом прессовании, в действительности состоят из значительно более мелких частиц графита, шамота и глины.

Изделия прессуют на гидравлическом прессе усилием 630 т; лучшие результаты получают при гидростатическом прессовании. Сушат изделия весьма осторожно. Графитошамотные стаканы, например, сушат на стеллажах в помещении в течение 6–12 сут при температуре около 35 °С. При сушке в сушилках на полочных вагонетках соблюдают следующий режим. Температура сушки не должна превышать 20 °С при относительной влажности выше 65 %, продолжительность сушки 5–7 сут; остаточная влажность не более 2 %. Высушенные изделия сортируют поштучно. Изделия с трещинами, посечками, помятостями, расслоениями и другими дефектами отбраковываются. Обжиг изделий производят в коксовой засыпке. Применение глазурей позволяет улучшить санитарно-гигиенические условия и технико-экономические показатели производства графитошамотных огнеупоров. Глазурованные изделия можно обжигать в туннельных печах без коксовой засыпки. Свойства графитошамотных изделий: предел прочности при сжатии 35–50 МПа, огнеупорность 1900 °С, температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1380–1490 °С, ТКЛР в интервале 0–1000 °С $2{,}8\cdot10^{-6}$–$3{,}8\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$, теплопроводность при 250 °С на горячей стороне 3,7–6,2 Вт/(м·К).

Производство периклазоуглеродистых огнеупоров

Единой классификации оксидноуглеродистых материалов не существует. По предложению Американского общества по испытанию материалов (ASTM) предложена классификация периклазоуглеродистых изделий по содержанию в них остаточного углерода. По стандарту ASTM C-831-76, огнеупорные углеродосодержащие изделия нагревают в восстановительной атмосфере до 1000 °С. Остаточный углерод образуется из исходных компонентов и связки. В соответст-

вии с этой классификацией выделяют 4 основные группы периклазоуглеродистых огнеупоров. Первая группа – огнеупоры, в которых содержание остаточного углерода составляет 4–5 %. К этой группе принадлежат изделия для футеровки кислородных конвертеров, предпочтительно работающие на контакте с расплавленным металлом. Вторая группа – огнеупоры с содержанием углерода не более 13 %. Изделия этой группы формуют как на синтетической связке, так и на пековой. Третья группа – огнеупоры с содержанием остаточного углерода в пределах от 13 до 19 %. Четвертая группа является высокоуглеродистой, к ней принадлежат огнеупоры, в которых содержание остаточного углерода достигает 30 %.

Периклазоуглеродистые изделия представляют собой безобжиговые огнеупоры, сформованные под высоким давлением с применением смолы из массы, содержащей спеченный или плавленый периклаз высокой степени чистоты и графит в количестве до 25 % в различных соотношениях в соответствии с условиями службы в сталеплавильных агрегатах. Содержание графита в периклазоуглеродистых огнеупорах влияет на модуль упругости E, теплопроводность λ и глубину проникновения шлака δ (рис. 3.78).

В контакте с MgO углерод при высокой температуре восстанавливает оксид до газообразного магния: $MgO + C \rightleftarrows Mg_г + CO_г$, которые мигрируют в горячую сторону огнеупора, т. е. в обезуглероженную зону. При этом концентрация паров магния снижается. С кислородом шлака газообразный магний снова окисляется до MgO. Поэтому на некотором расстоянии от границы обезуглероженной зоны с углеродистой образуется плотная зона вторичного периклаза, препятствующая шлако- и металлопроникновению. Плотный слой вторичного

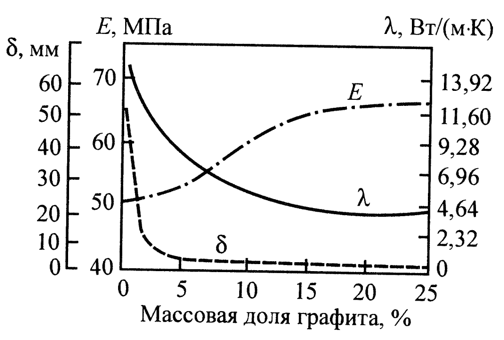


Рис. 3.78. Влияние содержания графита на изменение модуля упругости E, теплопроводности λ при 1000 °С и глубины проникновения шлака δ в периклазографитовых огнеупорах

периклаза повышает парциальное давление CO в огнеупоре и замедляет не только восстановление периклаза, но и окисление углерода оксидами шлака, способствуя повышению стойкости периклазоуглеродистых огнеупоров. Если кислородный потенциал на границе шлак–огнеупор будет мал, то $Mg_г$ уйдет в виде паров в сталь, печное пространство и т. д; плотная зона вторичного периклаза не образуется. Введение плавленого периклаза взамен спеченного в периклазоуглеродистые изделия снижает скорость износа огнеупоров, причем эффективность значительно повышается, если доля плавленого периклаза в общем содержании периклаза превышает 50 %.

Дальнейшее совершенствование периклазоуглеродистых изделий связано с повышением устойчивости к окислению углеродистых составляющих (графита и углеродистой связки), коррозионной стойкости периклазового порошка и высокотемпературной прочности. Наиболее эффективным средством улучшения качества периклазоуглеродистых изделий считают введение в шихту для их изготовления легкоокисляющихся металлов (алюминия, магния, кремния), карбида кремния, бора и др. Вводимые добавки окисляются быстрее, чем углеродистая связка и графит, причем образование оксидов сопровождается увеличением объема, что приводит к уплотнению структуры, снижению пористости и газопроницаемости огнеупоров. Например, при окислении карбида кремния по реакции $SiC + 2CO \rightarrow SiO_2 + 3C$ объем твердой фазы увеличивается в 3,7 раза. Оптимальную величину добавок определяют опытным путем.

Для производства безобжиговых периклазографитовых изделий (сталеразливочные стаканы и стаканы-коллекторы) применяют периклазовые порошки фракций 3–0,5 и мельче 1 мм и графит. Периклазовые порошки, кроме химического состава, должны иметь высокие плотность (>3,4 г/см³) и соотношение CaO/SiO_2 (>2). В зарубежной практике периклазовые порошки в зависимости от массовой доли MgO, соотношения CaO/SiO_2 и плотности подразделяют на шесть классов (табл. 3.45).

***Таблица 3.45.* Характеристика периклазовых порошков**

Класс	MgO, %, не менее	$\frac{CaO}{SiO_2}$	Плотность г/см³, более	Класс	MgO, %, не менее	$\frac{CaO}{SiO_2}$	Плотность г/см³, более
LC*[1]A1	97	>4	3,43	B2	95	<2	3,25
A1	97	>3	3,40	C1	90	<2	3,10
B1	96	>2	3,33	FE*[2]	85	<2	3,20

*[1] Массовая доля Fe_2O_3 < 4 %.
*[2] LC – Large Crystal – крупнокристаллический порошок с размером кристаллов периклаза >110 мкм.

Содержание SiO_2, как правило, меньше, чем содержание CaO, так как MgO с SiO_2 образует расплавы при более низких температурах, чем с CaO. Кроме того, совместимость с графитом (углеродом) у CaO также лучше, чем с SiO_2. Технологическая схема производства периклазоуглеродистых огнеупоров показана на рис. 3.79.

Периклазовые порошки подвергают аналогичной переработке по технологии производства периклазовых огнеупоров. Тонкомолотая составляющая (<0,063 мм) готовится помолом порошка фракции мельче 0,5 мм в трубной мельнице.

Шихта имеет следующий состав, мас. доля, %: периклазовый порошок фракций 3–0,5 мм и мельче 1 мм соответственно 40–45 и 14–21, тонкомолотый периклаз 33–40, графит 4–7. В смеситель загружают периклазовые порошки и подают ЛСТ (плотностью 1,2 г/см³), тщательно перемешивают, а затем в смесь вводят тонкомолотый периклаз и графит. Общий цикл смешения составляет 6–8 мин. Готовая к прессованию масса должна иметь влажность 3–4 %. Процесс смешения шихты периклазоуглеродистых порошков является ключевой операцией, определяющей свойства изделий. Примерная циклограмма смешения показана на рис. 3.80.

Длительное перемешивание в производстве периклазоуглеродистых изделий необходимо для равномерного распределения вводимых добавок и графита. Различная плотность графита и периклаза вызывает «всплывание» графита и дополнительное измельчение графитовых чешуек, поэтому для смешения масс рекомендуют применять смесители планетарного типа (фирмы «Айрих», 12800 и др.). Переме-

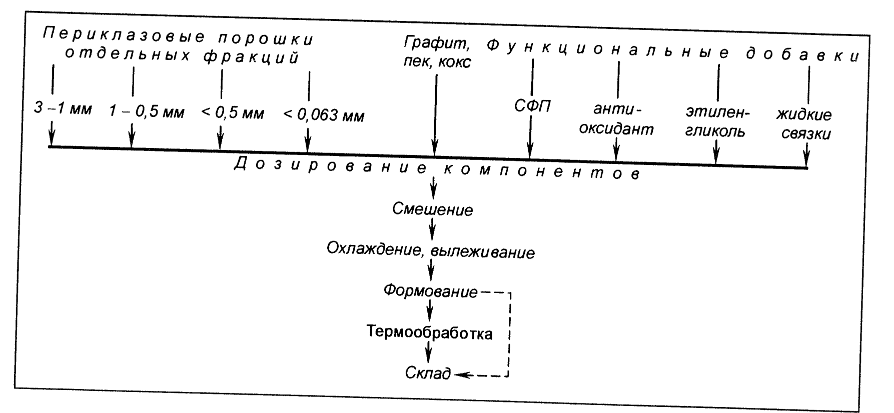


Рис. 3.79. Технологическая схема производства периклазоуглеродистых огнеупоров

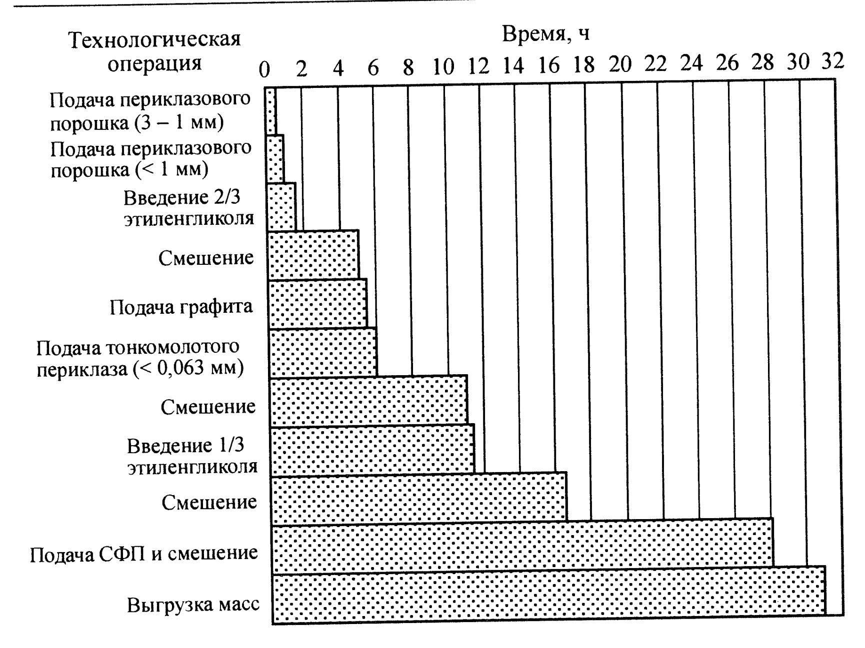


Рис. 3.80. Примерная циклограмма смешения периклазоуглеродистых шихт

шивающие устройства планетарных смесителей описывают в объеме сложные пересекающиеся кривые, в результате чего масса многократно перелопачивается и перемешивается с вводимой жидкой связкой и добавками. Схема движения массы в смесителе планетарного типа фирмы «Айрих» показана на рис. 3.81.

Функциональные добавки (смола, антиоксидант, этиленгликоль и др.) вводят в количествах от 3 до 6 % сверх 100 %, а соотношение смолы и растворителя (этиленгликоль) устанавливают опытным путем. Периклазографитовые массы, содержащие этиленгликоль и фенольное порошковое связующее (СФП), после смешения необходимо выдерживать в закрытой таре (кюбеле) перед прессованием до 2 ч. В процессе выдержки происходит дальнейшее растворение СФП в этиленгликоле, что заметно улучшает прессуемость массы и способствует повышению прочности сырца.

Изделия прессуют на гидравлических прессах усилием от 8 до 25 МН до кажущейся плотности не менее 2,85 г/см³. Периклазоуглеродистые полусухие массы содержат большое количество тонких фракций и в процессе прессования их доля может возрасти вследствие доизмельче-

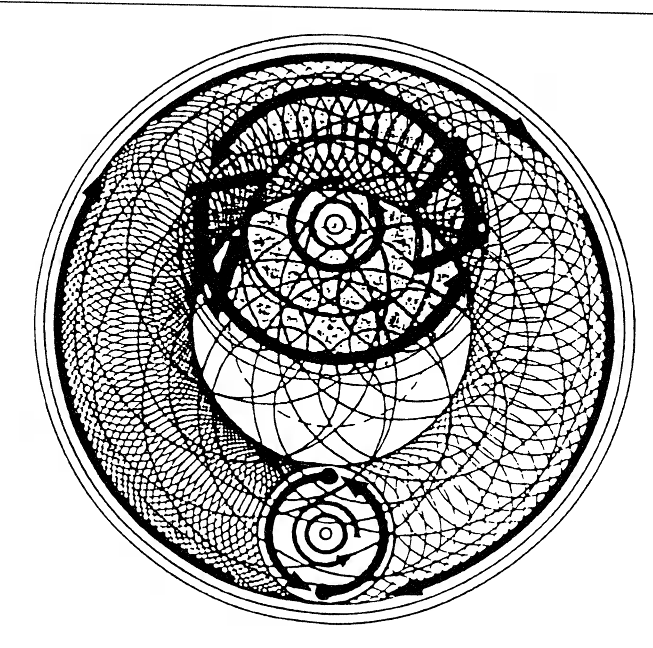


Рис. 3.81. Схема движения массы в смесителе фирмы «Айрих»

ния крупночешуйчатого графита. Такие массы формуют многоступенчатым прессованием, с медленной скоростью нарастания давления на первой ступени и полным снятием усилия прессования после достижения заданного давления на этой ступени. Примерный режим прессования на гидравлических прессах фирмы «Лайс»: на первой ступени прессования – под давлением 35 МПа, на второй – под давлением 55 МПа, на третьей – под давлением 130 МПа. Общий цикл прессования составляет 13–15 с. При прессовании изделий толщиной более 100 мм появляется эффект фильтрации воздуха, вследствие чего структура сырца получается неоднородной – рыхлой с дефектами внутри и уплотненной в поверхностных слоях. Пористость внутренних и внешних слоев может различаться почти в 2 раза. Устранение фильтрации достигается вакуумированием массы в пресс-форме или снижением скорости прессования на первой ступени. Кроме прессов фирмы «Лайс» широко применяют фрикционные и дугостаторные прессы, которые дают возможность формовать изделия в режиме «ковки». При этом у периклазографитовых огнеупоров формируется структура, отличающаяся от структуры изделий, спрессованных на гидравлических прессах.

После формования периклазоуглеродистые изделия подвергают термообработке. Различают термообработку изделий, содержащих пек, смолу и им подобные углеродосодержащие компоненты, и обработку изделий, сформованных с использованием различных синтетических смол. Термообработку смоло- или пекосодержащих огнеупоров производят непосредственно в тепловых агрегатах (конвертерах, ковшах) либо в специальных печах. Процесс нагрева (условно) делят на три периода: размягчение смолы вследствие ее плавления (40–200 °С), удаление летучих (100–300 °С) и пиролиз связующего (>400 °С). Наиболее опасен первый период, который стремятся пройти как можно быстрее. Третий период заканчивается при 750–800 °С образованием коксового вещества, выполняющего роль связки в огнеупоре. Термообработку периклазоуглеродистых изделий с использованием синтетических смол проводят на предприятиях-изготовителях в специальных печах (сушилах), исключающих процесс коксования. В процессе сушки этиленгликоль постепенно удаляется (испаряется), а синтетическая смола полимеризуется, обеспечивая высокую механическую прочность сформованным изделиям. Наиболее интенсивное выделение летучих происходит в интервале 100–150 °С и к температуре нагрева 270 °С выход летучих составляет около 60 %. Скорость подъема температуры при удалении летучих должна быть не более 4 °С/ч. Этиленгликоль взаимодействует с некоторыми оксидами с образованием гликолятов. Реакция образования гликолятов кальция описывается уравнением

$$CaO + 2(CH_3OH{\cdot}CH_2OH) = Ca(CH_2O{\cdot}CH_2OH) + H_2O.$$

Выделившаяся вода затем взаимодействует с CaO, образуя гидрат $CaOH_2$, реакция образования которого сопровождается увеличением объема почти в 2 раза. Поэтому присутствие в периклазовом порошке свободного CaO в сверхнормативном количестве вызывает расслаивание периклазоуглеродистых изделий в процессе термообработки.

Печь для термообработки периклазоуглеродистых изделий на связке из синтетических смол представляет собой туннель, вмещающий более 40 поддонов с кирпичом. Высота садки составляет 600–800 мм. Как правило, изделия при температуре выше 180 °С находятся от 8–9 до 11–16 ч в зависимости от марки и типа изделий. Общая длительность термообработки достигает 65–98 ч.

При производстве периклазоуглеродистых изделий для кладки участков футеровки, наибольшего износа содержание углерода повышают до 20 % и более. Некоторые свойства периклазоуглеродистых огнеупоров с различным содержанием углерода приведены в табл. 3.46.

Таблица 3.46. Некоторые свойства периклазоуглеродистых изделий с различным содержанием углерода

Показатели	Изделия с MgO/C, равном		
	87/9,5	80,3/16,7	77,3/19,7
Кажущаяся плотность, г/см^3	2,93	2,84	2,82
Предел прочности, МПа:			
при сжатии	45	40	38
при изгибе	6	5	5
Теплопроводность при 700 °С, Вт/(м·К)	13,8	18,7	20,1

3.8.4. Карбидкремниевые огнеупорные изделия

В зависимости от типа связки карбидкремниевые огнеупоры подразделяются на карбидкремниевые на минеральных связках – алюмосиликатной (глинистой, высокоглиноземистой и др.) и на связке из нитрида кремния (Si_3N_4); карбидкремниевые на органической связке – каменноугольной смоле, пеке и синтетических смолах; карбидкремниевые без связки – самосвязанные (на кремнеземистой связке) и самосвязанные (на корундовой связке – рекристаллизированные); прочие карбидкремнийсодержащие – шамотнокарбидкремниевые, динасокарбидкремниевые и т. п.

Производство карбида кремния и его свойства

Огнеупорной основой карбидкремниевых огнеупоров служит карбид кремния (SiC). В природе он не встречается, его в больших количествах изготавливают на заводах. В бинарной системе Si–C карбид кремния является единственным строго стехиометрическим соединением и устойчив при нагревании до 2600 °С. Карбид кремния – соединение с ковалентной связью, поэтому имеет весьма низкий коэффициент диффузии даже при высоких температурах. Плотные изделия из SiC обычным спеканием получить практически невозможно. Карбид кремния – кристаллический продукт от светло-зеленого цвета до черного получается в электрических печах сопротивления из возможно чистых кварцевого песка и нефтяного кокса.

Вредные примеси исходных материалов Al_2O_3 и Fe_2O_3 в процессе производства карбида кремния удаляются в виде $AlCl_3$ и $FeCl_3$. Для этого в шихту добавляют поваренную соль и опилки для придания

рыхлости. Образование карбида кремния выражается суммарной реакцией $SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$. В соответствии с химической термодинамикой системы Si–C–O образование карбида кремния проходит по реакциям, приведенным в табл. 3.47.

Таблица 3.47. Значение энергии Гиббса ΔG_T и температура начала реакции $T_{н.р}$ карбидообразования системы Si–C–O

Реакция	ΔG_T, кал/моль*	$T_{н.р}$, °С
$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$	$151865–83{,}73T$	1535
$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$	$116300–76{,}95T$	1255
$SiO_2 + 2SiC = 3Si + 2CO$	$238870–106{,}63T$	1967
$SiO_{2ж} + C = SiO + CO$	$114050–69{,}36T$	1730–1510
$2SiO_{2ж} + SiC = 3SiO + CO$	$315850–131{,}13T$	1960
$SiO_{2ж} + Si = 2SiO$	$58950–35{,}56T$	1365
$SiO_2 + SiC = 2Si + CO_2$	$49150–24{,}59T$	1725
$SiO + 2C = SiC + CO$	$18200–30{,}5T$	–
$SiO_2 + C = Si + CO$	–	830

* 1 кал ≈ 4,18 Дж.

При протекании реакций, представленных в табл. 3.46, возможны образование и разложение промежуточного продукта – оксикарбида кремния по реакциям $2SiO_2 + 5C = Si_2C_2O = 3CO$, $Si_2C_2O + C = 2SiC + CO$.

При взаимодействии твердых частиц кремния и углерода на их контактах сравнительно быстро образуется слой твердого SiC, тормозящий развитие реакции между компонентами. При взаимодействии твердого углерода с адсорбированными на нем SiO_2 и SiO реакция образования SiC идет хотя и медленно, но проходит во всей толще углеродистых частиц, что весьма важно для скорости процесса.

Состав шихты, %: кремнеземистые материалы (песок) 44,5–59,0, углеродистые материалы (нефтяной кокс) 34,0–44,0, древесные опилки 3,0–11,0, поваренная соль 0–0,8. Расчет основан на определении модуля шихты M, представляющего собой отношение содержания углерода во всех компонентах [C] к содержанию кремнезема в шихте $[SiO_2]$; $M = S[C]/\Sigma[SiO_2]$. Исходя из стехиометрического соотношения для основной реакции, модуль должен быть равен 0,6. Практически его принимают равным от 0,58 до 0,62 в зависимости от особенностей сырья и технологии.

Для производства SiC используют керновые печи сопротивления, которые состоят из пода, боковых и торцевых стенок, смонтированных на подвижной платформе. Мощность самоходных печей составляет

3–4 МВт. Практически расход энергии при производстве карбида кремния составляет 7,2–8,7 кВт·ч/кг. По технологии фирмы ESK-SiC GmbH (Германия) карбид кремния получают в печах по методу Ачесона, имеющих U-образную форму керна, что значительно сокращает длину силовых сетей, а сама печь расположена на открытой площадке и закрывается пленкой, под которой скапливается CO, отбираемый затем на утилизацию. В печи получают главным образом металлургический SiC; чистота и содержание SiC соответствуют требованиям огнеупорной промышленности.

Поперечное сечение печи после охлаждения показано на рис. 3.82, на котором отчетливо выделяются зоны с различным содержанием примесей, определяющие сорт SiC. Высокочистый SiC располагается вблизи сердцевины, имеет чистоту 99,0–99,8 %, к которому примыкает черный карбид кремния чистотой до 99,2 %; остальная часть слитка имеет чистоту от 50 до 90 %. Испарение и химический перенос карбида кремния из зоны *5* и конденсация его в более холодных частях печи приводят к уплотнению материала в зоне *4* и росту крупных кристаллов SiC.

При постоянных параметрах процесса выход годного SiC зависит от содержания золы в коксе, что видно из данных, приведенных ниже:

Содержание золы в коксе, мас. %	0,31	1,74	2,90
Выход карбида кремния, %	99,61	62,02	21,23

Температура начала образования SiC 1390–1410 °C. Существуют две модификации карбида кремния: β-SiC – кубическая и α-SiC – гексагональная. Сведения о температурах образования β-SiC и α-SiC противоречивы. Можно считать, что они образуются при температурах до 2200 °C. Превращение β-SiC → α-SiC происходит монотропно, начиная примерно при 2100 °C, без существенного изменения объема. Кроме двух основных полиморфных модификаций, SiC образует большое число политипов на основе гексагональной модификации. Все политипные структуры SiC построены по законам плотной шаровой упаковки и различаются между собой порядком чередования двойных гексагональных слоев углерода и кремния. Каждый атом

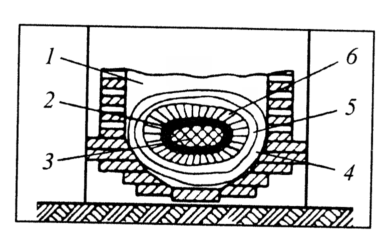


Рис. 3.82. Схема расположения продуктов реакции образования SiC по зонам промышленной печи сопротивления:

1 – исходная шихта; *2* – графит; *3* – керн; *4* – частично прореагировавшая шихта (силоксикон); *5* – мелкокристаллический SiC («аморф»); *6* – крупнокристаллический SiC

углерода находится в центре тетраэдра, образованного из атомов кремния и наоборот, т. е. координационное число для всех политипов SiC равно четырем. Ввиду незначительности энергетических различий между политипами их взаимные переходы относятся к превращениям второго рода, при которых изменения в решетке происходят во второй и более далеких координационных сферах.

Существуют различные системы обозначений для описания политипных структур. Наиболее удобная и наглядная система символов разработана Рамсделем, в соответствии с которой буквами *H*, *R* или *C* обозначают тип решетки и число слоев, содержащихся в элементарной решетке. Например, символ *nH* обозначает гексагональную структуру с *n*-слойным периодом повторяемости вдоль оси *c*, а символ *mR* характеризует ромбоэдрическую структуру с *m*-слойным периодом повторяемости вдоль оси *c*. Карбид кремния не плавится, а при нормальном атмосферном давлении и 2300 °C начинает диссоциировать. Полная диссоциация происходит при 2400–2500 °C. Такое поведение карбида кремния можно объяснить, исходя из его строения. В карбиде кремния узлы решетки заняты атомами углерода и кремния, ковалентные внутрикристаллические связи действуют во всем кристалле, при высокой температуре от решетки отрываются отдельные атомы кремния в виде пара и углерода в виде графита.

Химический состав технического карбида кремния, %: SiC 96,21–98,8, $Si_{своб}$ менее 0,59, $C_{своб}$ 0,03–0,13, Fe + Al менее 1,05, CaO менее 0,01, SiO_2 менее 0,94. Фазовый состав, %: SiC 97,3–99,9, Si 0,1–2,5, следы силикатов и карбиды железа. Чистый карбид кремния имеет следующие свойства: истинная плотность 3,21–3,22 г/см^3, твердость по шкале Мооса 9,0–9,5, ТКЛР в интервале 1000–2400 °C $(5{,}68\pm0{,}11)\cdot10^{-6}K^{-1}$, электропроводность при 20 °C около $10^{-5,5}$, при 1300 °C около 10^{-1} Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, теплопроводность при 872 °C 42 Вт/(м·K). Карбид кремния – материал хрупкий, поэтому его можно измельчать до получения мелкодисперсных частиц. К недостаткам SiC относится его окисляемость на воздухе при повышенной температуре. Продуктом окисления SiC является кремнезем, образующий на зернах SiC пленку, способную несколько замедлять, но не предотвращать дальнейшее окисление карбида кремния. По возрастающему окисляющему действию реагенты располагаются в следующей последовательности: CO → H_2O → (CO + + CO_2) → CO_2 → воздух → O_2 → воздух + H_2O.

Для зерен карбида кремния характерна высокая пористость. Рассевают карбид кремния на узкие фракции в соответствии с потребностями абразивной промышленности. Поставляют карбид кремния в мешках массой по 50 кг.

3.8.5. Производство карбидкремниевых изделий

Глина является источником содержания тонких фракций в массе, заполняя промежутки между крупными зернами карбида кремния, что способствует получению плотного сырца. Она уменьшает также трение масс о стенки формы при полусухом прессовании. При изготовлении карбидкремниевых изделий количество глины в шихте обычно колеблется от 3 до 20 %. В качестве глинистого компонента применяют различные пластичные глины с хорошей связующей способностью. Та часть глины, которую вводят в шихту в молотом виде, должна иметь влажность 9–12 % и содержать не менее 75 % частиц размером менее 0,54 мм. В карбидкремниевой составляющей шихты содержание крупных фракций должно составлять от 40 до 60 %, мелких – от 60 до 40 %. При небольшом содержании глины в шихте количество крупных фракций уменьшают, а мелких увеличивают. При введении в массу до 10 % глины добавляют также ЛСТ в количестве 1–2 % (на сухую массу). Если масса содержит небольшое количество глины и карбида кремния фракций № 150–180, то содержание ЛСТ плотностью 1,25–1,35 г/см^3 увеличивают до 6–7 % для обеспечения формуемости массы и достаточной прочности сырца.

Карбидкремниевые изделия на глинистой связке

Производство карбидкремниевых огнеупоров на глинистой связке осуществляют полусухим способом по схеме, показанной на рис. 3.83.

Влажность массы после смешения зависит от содержания в ней глины и незначительно – от зернового состава карбида кремния и колеблется в пределах:

Содержание глины в массе, %	3	8	10	20
Влажность массы, %	2±0,3	5,9±0,3	3,7±0,4	12±0,5

После смешения массу вылеживают в течение 2–3 сут, а затем протирают через сетку с размерами ячейки 4–8 мм для устранения комков.

Формование изделий производят на прессах, пневматическим трамбованием, ручной набивкой и другими способами. Давление прессования 30–100 МПа. Кажущаяся плотность свежесформованного сырца должна находиться в пределах 2,60–2,65 г/см^3, что соответствует 18–20 % его открытой пористости. Сырец сушат до остаточной влажности 1–2 % и обжигают в туннельной печи. Благодаря высокой теплопроводности, отсутствию изменений объема при обжиге, а также

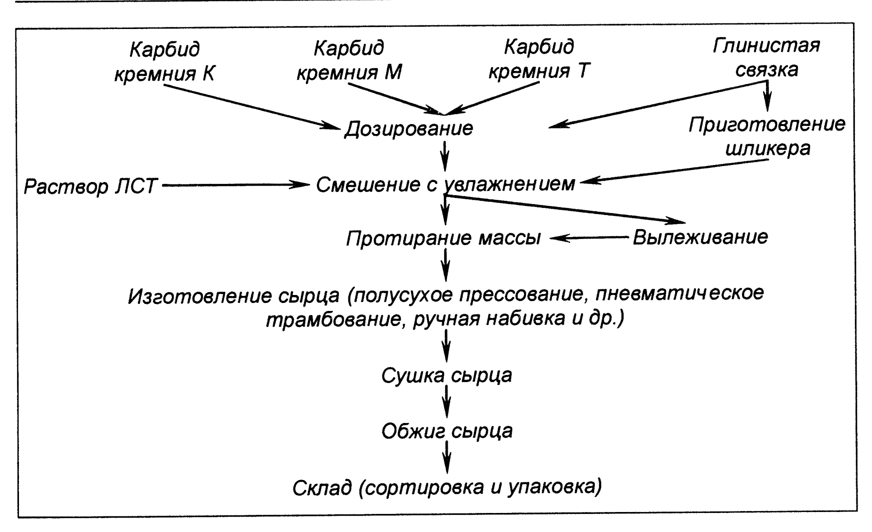


Рис. 3.83. Схема производства карбидкремниевых изделий на глинистой связке

малому и равномерному термическому расширению возможен быстрый подъем температуры и охлаждение изделий после обжига. Обжиг проводят с большой скоростью – за 40–48 ч до конечной температуры 1350–1425 °С. Спекание (обжиг) карбидкремниевых изделий на алюмосиликатной связке не сопровождается какими-либо изменениями в карбиде кремния. Физико-химические процессы в этих изделиях происходят лишь в связках и свойства спеченных изделий определяются в основном свойствами этих связок. Характеристика карбидкремниевых изделий групп А, Б и В, изготовленных на глинистой связке, приведена в табл.3.48.

***Таблица 3.48.* Характеристика карбидкремниевых изделий**

Показатели	А	Б	В
Содержание SiC, %	88,4–89,06	80–84	90–95
Открытая пористость, %	24–25	20–25	15–21
Предел прочности при сжатии, МПа	48–62	30–50	40–100
Газопроницаемость, мкм^2	–	3,25–13,0	0,4–0,5
Теплопроводность, Вт/(м·K)	7,3–10,0 (при 500 °С)	–	8,5–10,0 (при 800 °С)
Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1380–1530	1530–1680	1680–1700

Карбидкремниевые изделия на кремнеземистой связке

Карбид кремния в условиях окислительной среды окисляется. Одним из продуктов окисления является SiO_2, который самостоятельно и в смеси с другими минеральными примесями, присутствующими в карбиде кремния, образует связку. Связка в виде пленок на поверхности карбидкремниевых зерен при высоких температурах связывает их, обеспечивая получение плотных и прочных огнеупорных изделий без введения какой-либо посторонней связки. Поэтому такие огнеупоры считают также самосвязанными (на кремнеземистой связке). Схема производства показана на рис. 3.84.

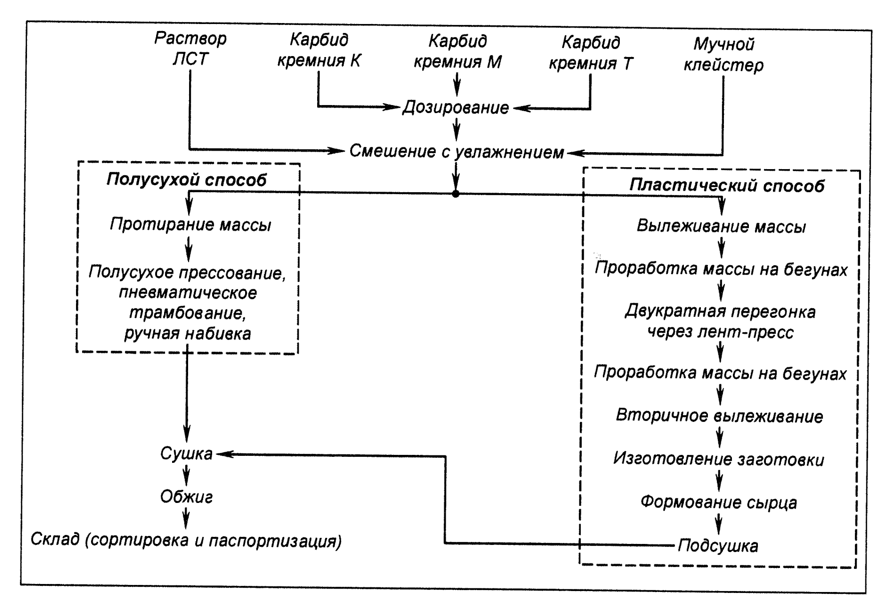


Рис. 3.84. Схема производства карбидкремниевых изделий на кремнеземистой связке

Поскольку изделия на кремнеземистой связке не претерпевают при обжиге усадки, то для изготовления плотных изделий важно получить плотносформованный сырец. Массу при полусухом способе формования готовят обычно из трех фракций: крупной, средней и мелкой; последнюю получают помолом в шаровой либо в вибромельнице. При тонком помоле не менее 95 % фракций должно проходить через сетку с размерами ячейки 0,063 мм. Измельчение карбида кремния идет достаточно интенсивно. Массу готовят из 40–50 % зерен размерами 0,60–0,85 мм, 0–10 % 0,18–0,30 мм и 50 % тонкого помола. Сформованные порошки смешивают в сухом виде, затем массу увлажняют водным раствором ЛСТ из расчета получения влажности массы 3,8–4,2 % и содержания ЛСТ 1,5–2,0 % (на сухую массу). Массу тщательно смешивают в течение 15–20 мин до полной гомогенизации.

Перед формованием массу протирают через сетку с размерами ячейки 3–5 мм. Прессование ведут на прессах до получения кажущейся плотности сырца 2,7 г/см^3. Сырец сушат до остаточной влажности 0,5–1,0 % и обжигают в различных печах до 1380 °С с выдержкой при этой температуре 5–7 ч. Общий цикл обжига составляет около 60 ч. Для обжига карбидкремниевых изделий на кремнеземистой связке можно применять любые печи; конечная температура обжига 1350–1450 °С. В периодических печах садку сырца (муфели, плиты, чехлы, визирные стаканы) производят в кассетах, собираемых из динаса на подсыпке из кварцевого песка, на котором слоем толщиной 2–3 мм насыпан мелкий нефтяной кокс. Состав и свойства карбидкремниевых изделий приведены в табл. 3.49.

При слишком плотной садке сырца с просветом менее 5 мм после обжига на изделиях появляются белые налеты. Появляются они и внутри полых изделий. При повышении температуры обжига, удлинении выдержки при высоких температурах и увеличении в массе тонких фракций SiC степень развития налетов возрастает и при 1600 °С они остекловываются. В карбидкремниевых огнеупорах на кремнеземистой связке встречаются два вида брака: «черная сердцевина» и «разрушение под белым налетом». Черная сердцевина возникает при недостатке кислорода в пламенных газах печи, контактирующих с изделиями, когда садка изделий является чрезмерно плотной. В этих условиях реакции $SiC + O_2 \rightarrow SiO_2 + C$ и $SiC + 2CO \rightarrow SiO_2 + 3C$ ведут к образованию элементарного углерода. Разрушение поверхностного слоя изделий под белым налетом связано с прохождением реакций $SiC + 3/2O_2 \rightarrow SiO_г + 2CO_2$ и $SiC + O_2 \rightarrow SiO_г + CO$, в которых продукты окисления карбида являются газообразными. Удаляясь, они оставляют разрушенный слой. Сам белый налет представляет собой SiO, окислившийся до SiO_2 и осевший на изделиях.

Таблица 3.49. Характеристика карбидкремниевых изделий на кремнеземистой связке

Показатели	Изделия, спрессованные способом			
	полусухим			пластическим (промышленные изделия)
	на прессе	ручным трамбованием	пневматическим трамбованием	
Открытая пористость, %	15,4	16,8–18,8	17,5	17–25
Кажущаяся плотность, г/см³	2,60	2,58–2,50	2,65	2,31–2,55
Предел прочности при сжатии, МПа	158,0	70,0	121,0	20,0–45,0
Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1700	Деформации нет		1700–1720
Газопроницаемость, мкм²	0,0165	–	0,01	0,0015–0,025
Теплопроводность Вт/(м·К)	–	18,8–20,0	–	–
ТКЛР, 10^{-6}, K^{-1}	Не прослеживается	4,0	–	–
Химический состав, мас. %:				
SiO_2	11,3	5,8	6,1	–
SiC	83,9	88,5	86,6	84–89
Al_2O_3	2,1	1,0	2,1	–
Fe_2O_3	1,3	4,0	4,6	–
(CaO + MgO)	1,1	0,7	0,7	–

Карбидкремниевые изделия на высокоглиноземистых и корундовой связках

Повышение содержания Al_2O_3 в глинистой связке изменяет состав массы и соответственно свойства готовых изделий. Замена части глины на технический глинозем приводит к закономерному повышению пористости сырца. Поэтому для повышения плотности сырца часть карбида кремния вводят в тонкомолотом виде (менее 0,06 мм).

Использование глинозема в γ-форме вместо α-формы мало отражается на свойствах сырца и изделий. В зависимости от количества вводимого глинозема открытая пористость изделий, обожженных при 1450 °С, колеблется в пределах от 14 до 21 %. Введение небольшого количества талька (2 %) приводит к образованию жидкой фазы при обжиге, способствует спеканию и тем самым снижает открытую пористость изделий до 14 %. Талькосодержащие карбидкремниевые изделия при введении Al_2O_3 в количестве от 5 до 15 % не имеют деформации под нагрузкой 0,2 МПа вплоть до 1700 °С.

Карбидкремниевые огнеупоры на связке муллитокорундового состава претерпевают в обжиге разрыхление вследствие процесса муллитообразования и некоторое снижение прочности при повышении температуры обжига от 1450 до 1500 °С. Изделия на муллитокорундовой связке обладают улучшенными термомеханическими свойствами (табл. 3.50 и 3.51).

Таблица 3.50. Характеристика карбидкремниевого сырца на высокоглиноземистых связках

Связка в количестве 15 %	Содержание Al_2O_3 в связке, %			Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см³
	всего	в том числе введенной			
		глиной	глиноземом		
Глинистая	32	32	0	12,4	2,63
Муллитовая	72	16	56	14,3	2,69
Муллитокорундовая	85	8,5	76,5	17,2	2,64
Корундовая	100	0	100	20,5	2,55

Таблица 3.51. Свойства карбидкремниевых огнеупоров на высокоглиноземистых связках*¹

Связка в количестве 15 %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см³	Предел прочности при сжатии, МПа	Газопроницаемость, мкм²	Теплопроводность, Вт/(м·К)
Глинистая	13,1	2,62	80	0,0415	Нет св.
Муллитовая	12,2	2,70	118	0,006	» »
Муллитокорундовая	13,4	2,69	121	0,0215	» »
Корундовая	16,6	2,61	95	0,128	16,86*²

*¹ Деформация огнеупоров под нагрузкой 0,2 МПа при 1700 °С отсутствует, трещин и потерь массы после 60 водяных теплосмен нет.

*² Температура на холодной поверхости 150 °С, на горячей 300 °С.

Фазовый состав таких огнеупоров представлен карбидом кремния, зерна которого связаны муллитокорундовым сростком, состоящим из стекла и муллита; последний образуется в результате окисления SiC и связывания SiO_2 в муллит.

3.8.6. Карбидкремниевые огнеупоры на связке из нитрида и оксинитрида кремния

Нитрид кремния, как и карбид кремния, – искусственно получаемый продукт состава Si_3N_4, применительно к технологии огнеупоров наиболее просто его получать по реакции $3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$.

Связывание порошка кремния в зернах размером менее 40 мкм с азотом начинается примерно при 1000 °С; скорость процесса резко повышается начиная с 1200 °С, и при этой температуре равновесие достигается за 7 ч. С ростом температуры при 1400 °С за 4 ч, а при 1600 °С за 2 ч образуется Si_3N_4, содержащий 95 % азота от теоретически возможного. На кинетику нитридообразования влияют примеси в кремнии. Для ускорения кинетики азотирования кремния вводят малые количества добавок железа, кобальта, алюминия и других металлов. При их выборе следует учитывать, чтобы соответствующие им нитриды были менее устойчивы, чем нитрид кремния.

Механизм влияния добавок, например Fe, на кинетику азотирования связан с образованием жидких силицидных фаз (типа FeSi, $T_{пл} = 1443$ °С; типа $FeSi_2$, $T_{пл} = 1243$ °С), которые способствуют росту β-Si_3N_4 за счет диффузии азота в этих фазах и одновременно удалению оксидных фаз. Известны α- и β-Si_3N_4 модификации. Их плотность составляет соответственно 3,21 и 3,18 г/см³. Первая модификация кристаллизуется в гексагональной сингонии, вторая – в ромбической. Из-за малого различия в плотности модификаций α ⇄ β-переход не имеет для технологического процесса существенного значения. Технический продукт представляет смесь обеих модификаций. Нитрид кремния α- и β-модификаций построен из тетраэдров SiN_4, соединенных углами в виде сетки (рис. 3.85). Структуры α- и β-Si_3N_4 различаются по расположению тетраэдров вдоль оси *c*; Si_3N_4 имеет структуру типа фенакита (Be_2SiO_4); параметры кристаллической решетки приведены в табл. 3.52.

Основная примесь в порошке Si_3N_4 представлена кислородом, который находится в виде соединений (SiO_2, Si_2ON_2) или адсорбируется в свободном виде на поверхности частиц. Нитрид кремния окис-

Таблица 3.52. **Параметры кристаллической решетки и элементарной ячейки Si_3N_4**

Модификация	Параметры решетки, нм			Объем элементарной ячейки, нм³	Длина связи Si–N, нм	Рентгеновская плотность г/см³	Число формульных единиц в ячейке	Размеры ребра тетраэдра, нм
	a	*c*	*a/c*					
α	781,8	559,1	0,7151	0,29596	171,5–175,9	3,148	4	271,2–291,3
β	759,5	290,23	0,3821	0,14498	170,4–170,7	3,211	2	277,4–290,2

ляется при высоких температурах под воздействием кислорода или паров воды с образованием кремнезема в форме кристобалита согласно реакциям

$$Si_3N_4 + 3O_2 = 3SiO_2 + 2N_2,$$

$$Si_3N_4 + 5O_2 = 2SiO_2 + 4NO,$$

$$Si_3N_4 + 6H_2O = 3SiO_2 + 4NH_3.$$

Разложение Si_3N_4 водяными парами начинается выше 800 °С. Графит не разлагает Si_3N_4 даже при 1400 °С, если парциальное давление азота выше 0,01 МПа. Кривая окисления Si_3N_4 на воздухе в зависимости от температуры показана на рис. 3.86.

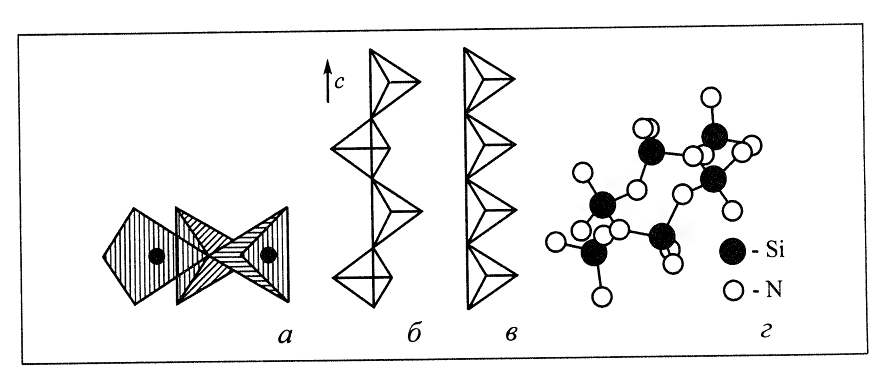


Рис. 3.85. Структура α- и β-Si_3N_4:

а – тройка из тетраэдров Si_3N_4; *б* – схема расположения тетраэдров вдоль оси *c* в α-фазе; *в* – то же в β-фазе; *г* – элементарная ячейка β-Si_3N_4

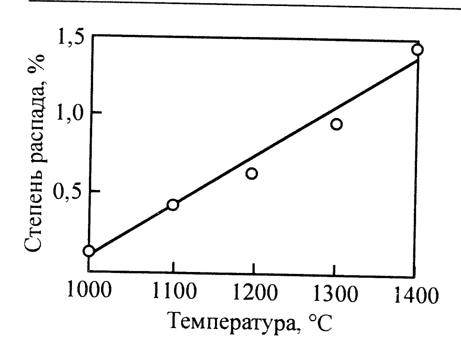


Рис. 3.86. Зависимость окисления нитрида кремния воздухом от температуры

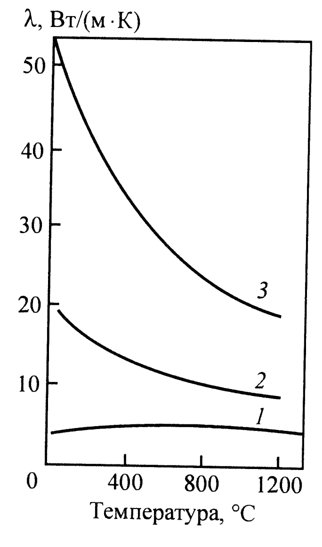


Рис. 3.87. Зависимость теплопроводности Si_3N_4 λ от температуры:

1 – газофазный аморфный Si_3N_4 ($\rho = 2840$ кг/м³); *2* – реакционноспеченный Si_3N_4 ($\rho = 2560$ кг/м³); *3* – газофазный кристаллический Si_3N_4 ($\rho = 3180$ кг/м³)

Вследствие большой прочности, небольшого температурного расширения и относительно высокой теплопроводности нитрид кремния характеризуется высокими термостойкостью и стабильностью при повышенных температурах, которая обусловлена низким ТКЛР ($2{,}5\cdot10^{-6}$ C^{-1}); теплопроводность Si_3N_4 в зависимости от температуры и плотности изделий показана на рис. 3.87.

При нормальном атмосферном давлении и температуре 1900 °С нитрид кремния испаряется не плавясь; в газообразной фазе он полностью диссоциирует на составляющие его элементы. Нитрид кремния используют как самостоятельный огнеупорный материал. Он устойчив при высоких температурах к воздействию многих расплавов цветных металлов (кроме меди). Нитрид кремния применяется также как связка в карбидкремниевых изделиях. При этом их свойства (сопротивление окислению) существенно улучшаются.

Процесс формирования структуры карбидкремниевых огнеупоров на нитридной или оксинитридной связке осуществляется путем реакционного (химического) спекания, при котором процесс снижения пористости керамической заготовки происходит за счет заполнения пор конденсированным продуктом химической реакции, протекающей

при участии компонентов, поступающих извне преимущественно в газообразном состоянии, например азота. По мере протекания реакции $3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$ масса и плотность сформованного сырца увеличиваются, а пористость снижается. Критерием оценки реакции азотирования является объемный эффект реакции (δ), который может быть рассчитан по уравнению

$$\delta = [(\Delta m_н/\Delta m_т)(\rho_н/\rho_к - 1) + (\rho_н/\rho_к)(\Delta m_н/100)]\cdot 100\ \%, \qquad (3.12)$$

где $\Delta m_н$ и $\Delta m_т$ – практически наблюдаемое и теоретически возможное изменение массы; $\rho_н$ и $\rho_к$ – истинная плотность начальной и конечной фаз. При полном завершении процесса азотирования $\Delta m_н = \Delta m_т$ величина δ определяется выражением

$$\delta = [\rho_н/\rho_к(1 + \frac{\Delta m}{100}) - 1]\cdot 100. \qquad (3.13)$$

Для приведенной выше реакции азотирования кремния увеличение массы $\Delta m = (140–84)/84 = 66{,}5$ %, где 140 и 84 – молекулярные массы соответственно Si_3N_4 и Si. Табличные значения плотности кремния – 2,328 и нитрида кремния – 3,148 г/см³. При этих условиях величина объемного эффекта реакции

$$\delta = \left[\frac{2{,}328}{3{,}148}\left(1 + \frac{66{,}5}{100}\right) - 1\right]\cdot 100 = 23{,}12\ \%. \qquad (3.14)$$

Значения Δm и δ для реакций в системе Si–C–O–N приведены в табл.1.14 (глава 1).

Величина δ может изменяться в широких пределах: от сильно положительного значения (+248 %), например для реакции $SiC + 2CO \rightarrow SiO_2 + 3C$, до отрицательного (–64 %) для реакции $SiO_2 + 2C \rightarrow SiC + CO_2$; такой большой разброс значений δ связан с тем, что истинная плотность известных разновидностей углеродистых материалов колеблется от 1,3 до 2,5 г/см³.

Оксинитридная связка формируется по реакции

$$SiO_2 + 2Si + 2N_2 \rightarrow 2Si_2ON_2.$$

Из известных форм кремнезема: кристаллического кварца, кристобалита и плавленого кварца, имеющих плотность соответственно 2,65, 2,32 и 2,20 г/см³, для получения плотноспеченного изделия выгоднее использовать кварц, так как объемный эффект реакции δ у кварца больше и составляет около 2,3 % против 16,3 и 13,7 % соответственно у кристобалита и плавленого кварца. Использование кварца выгоднее и с экономической точки зрения.

При использовании в шихте инертного заполнителя, например SiC, конечную кажущуюся плотность изделий $\rho_к$ рассчитывают по уравнению

$$\rho_к = \rho_н \left(1 + \frac{\Delta m}{100}\frac{A}{100}\right), \qquad (3.15)$$

где Δm – увеличение массы в процессе реакционного спекания; A – содержание активного компонента (кремния) в шихте. Максимальная плотность достигается при оптимальном сочетании этих параметров, так как с увеличением содержания кремния возрастает $\frac{\Delta m}{100}\frac{A}{100}$, но снижается начальная плотность $\rho_н$ сформованного сырца.

В системе Si–C–O–N все кроме SiO_2 конденсированные фазы (Si, SiO, Si_3N_4, Si_2ON_2) способны окисляться с образованием SiO_2, однако при окислении 1 моля указанных фаз объем и масса образовавшегося SiO_2 будут разными (табл. 3.53).

***Таблица 3.53.* Объем и масса продуктов окисления фаз системы Si–C–O–N**

Фаза	Реакция окисления	Расчетное увеличение, %	
		массы	объема
Si	$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$	113,9	116,7
SiO	$SiO + 1/2\,O_2 \rightarrow SiO_2$	36,3	26,3
SiC	$SiC + 2\,O_2 \rightarrow SiO_2 + CO_2$	49,9	107,4
Si_3N_4	$Si_3N_4 + 3\,O_2 \rightarrow 3\,SiO_2 + 2\,N_2$	28,5	76,1
Si_2ON_2	$Si_2ON_2 + 3/2\,O_2 \rightarrow 2\,SiO_2 + N_2$	19,9	44,2

Особенностью реакционного спекания является его замедление во времени вследствие ухудшения условий доставки внешних реагентов через газовую фазу по мере заполнения пор продуктами реакции и уплотнения спекаемых изделий. По этой причине иногда трудно достичь полного взаимодействия компонентов или необходимо длительное время для реализации химической реакции. Поэтому процесс во многом зависит от размеров (толщины) спекаемых изделий и его структуры, которая непрерывно меняется в ходе обжига.

Производство карбидкремниевых изделий на связке из нитрида кремния сводится к следующему. Карбид кремния берут двух фракций – крупной (0,7–0,9 мм) и мелкой (≤0,06 мм). Кремний марок КР0 или КР1 используется при тонком измельчении (остаток на сетке с размером ячейки 0,06 мм ≤5 %). Состав шихты: 30 и 40 % грубозернистого

и тонкозернистого SiC соответственно и 30 % кремния. Массу тщательно перемешивают сухим или мокрым способом в течение 20–30 мин и увлажняют раствором ЛСТ из расчета введения ее в количестве 1 % (по сухой массе) и получения массы влажностью 4,0–4,5 %. Сырец прессуют под давлением 30–50 МПа или получают пневматическим трамбованием. При этом следует избегать излишнюю плотность сырца, так как малая пористость замедляет процесс азотирования; кажущаяся плотность сырца должна составлять примерно 2,5 г/см³.

Сырец, высушенный до остаточной влажности 0,5 %, подвергают азотирующему обжигу в муфельных печах. Азот в муфель поступает с азотной станции, в которой он вырабатывается сжиганием смеси природного газа и воздуха с последующей очисткой продуктов сгорания от CO_2 раствором моноэтаноламина и сушкой силикагелем либо с установки по разделению воздуха через вещество мембраны. Конструктивно половолоконная мембрана изготовлена в виде катушки с намотанным на нее особым образом полимерным волокном. Воздух подается под давлением в пучок мембранных волокон, которые пропускают азот и задерживают остальные газы. Такие установки состоят из компрессора, блока очистки воздуха, газоразделительного блока и системы управления. Производительность установок колеблется от 1500 до 5000 нм³/ч азота чистотой от 90 до 99,5 %.

Обжиг в атмосфере азота до конечной температуры 1400 °С проводится за 100 ч. Кривая обжига изделий приведена на рис. 3.88. Начиная с 1200 °С происходит интенсивное образование Si_3N_4. Снижение скорости нагрева в интервале 1200–1400 °С с 600 до 200 К/ч (соответственно увеличивается время пребывания материала в области высоких температур) повышает степень азотирования. Максимальная скорость азотирования наблюдается при 1330°С. Лучшие результаты азотирования достигаются при ступенчатом нагреве материала в ин-

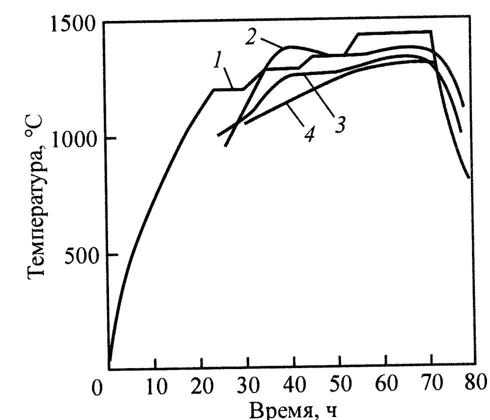


Рис. 3.88. Режим обжига изделий в периодической муфельной печи ОАО «Семилукский огнеупорный завод»:

1 – температура боковой поверхности муфеля; *2* – в центре садки; *3* – в верхней части садки; *4* – передней поверхности муфеля

тервале температур азотирования. Хотя повышение температуры обжига и ускоряет образование нитрида кремния, однако поднимать температуру выше не следует, так как выше 1400 °С азот начинает разлагать карбид кремния, образуя нитрид кремния и нитрид углерода. Образование нитрида кремния значительно интенсивнее происходит при повышенном давлении азота. В связи с этим для обжига карбидкремниевых огнеупоров на нитридной связке более эффективны компрессионные электрические печи с избыточным давлением азота до 0,2 МПа. Фазовый состав огнеупора и его уплотнение в обжиге определяются степенью завершенности взаимодействия кремния с азотом. При полном завершении процесса образования нитрида кремния объемный эффект реакции составляет 23,1 %. Поскольку объем изделия в целом не изменяется, наблюдается его уплотнение.

Свойства карбидкремниевых изделий на связке из нитрида кремния: открытая пористость 15–19 %; предел прочности при сжатии 200 МПа; температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа до 1800 °С не наблюдается, ТКЛР в интервале 20–1200 °С $3{,}8 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}; теплопроводность при 1000 °С 14,4 Вт/(м·К); газопроницаемость 0,16 $мкм^2$, максимальная температура применения 1800 °С. Изделия являются высокотермостойкими и обладают большой прочностью при действии знакопеременной механической нагрузки. Они не смачиваются цветными металлами, хорошо сопротивляются кислотам и плохо – щелочам.

В смеси кремнезема и кремния при обжиге смеси карбида кремния и металлического кремния в углеродистой засыпке при участии воздуха образуется оксинитрид кремния Si_2ON_2:

$$Si + SiO + N_2 \rightarrow Si_2ON_2.$$

Карбидкремниевые изделия на оксинитридной связке по своим свойствам уступают карбидкремниевым изделиям на нитридной связке, но имеют некоторые технологические преимущества. При наличии в азоте примесей CO_2 и O_2 процесс взаимодействия идет преимущественно в сторону образования Si_2ON_2. Варьированием температуры и состава газовой фазы можно изменять фазовый состав огнеупора.

Для изготовления карбидкремниевых огнеупоров на связке Si_2ON_2 применяют карбид кремния разных фракций (~70 %), кристаллический кремний марки КР0 (~18 %) и кварцевый песок с содержанием SiO_2 не менее 98 % (12 %). Кристаллический кремний и кварцевый песок измельчают в трубной мельнице до остатка на сетке с размером ячейки 0,06 мм не более 7 %. Карбидкремниевые порошки увлажняют раствором ЛСТ и перемешивают в смесителе, затем в смеситель загружают смесь совместного помола и перемешивают компоненты до

получения однородной массы. Изделия размерами 345×150×75 мм прессуют на прессах. Высушенные изделия обжигают в среде азота при 1450 °С. Обожженные изделия, содержащие 75 % SiC и 5,3 % N_2, имеют следующие свойства: открытая пористость 19 %, кажущаяся плотность 2,48 $г/см^3$, газопроницаемость 0,01 $мкм^2$, предел прочности при сжатии 110 МПа; температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа выше 1700 °С; ТКЛР при 1300 °С $4{,}1 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, теплопроводность при 500 °С 11,6 Вт/(м·К); термостойкость (1300 °С – вода) более 25 теплосмен.

Фирма Saint-Gobain Industriekeramik Düsseldorf GmbH (Германия) изготовляет изделия из SiC на связке Si_3N_4 следующего состава, мас. %: SiC 77–80, Si_3N_4 16–19, $Si_{св}$ 0,3–0,4; $SiO_{2св}$ 2–3, Fe_2O_3 0,4–0,5; Al_2O_3 0,4–0,8. В состав изделий может входить Si_2ON_2. Свойства изделий: кажущаяся плотность 2,63–2,66 $г/см^3$, открытая пористость 16–18 %, модуль упругости при 20°С 35–45 МПа, теплопроводность при 1000°С 15–18 Вт/(м·К), ТКЛР в интервале 20–1000°С $4{,}9 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, температура применения до 1550 °С.

3.8.7. Карбидкремниевые огнеупоры на органической связке

На органической смоло-пековой связке (или на каменноугольной смоле) изготовляют карбидкремнийграфитовые огнеупоры, в основном тигли, для плавки цветных металлов. Для промышленного применения рекомендуют шихты I и II, состав которых приведен в табл. 3.54.

Таблица 3.54. **Состав шихт I и II, мас. %**

Составляющее	I	II
Карбид кремния	42,5	57,5
Графит	17,5	27,5
Шамот	10,5	5,0
Ферросплавы	10,0	10,0
Смола с песком	20,0	20,0

Шамот и ферросплавы (силикомарганец – 28 % Si и 72 % Mn, ферросиликомарганец – 42 % Si, 35 % Fe и 23 % Mn) вводят для образования на изделиях глазури; добавка шамота упрочняет изделия и улучшает качество глазури. Карбид кремния, как зеленый, так и черный, пригоден в зернах размером менее 1 мм; его зерновой состав, %: фракции крупнее 0,83 мм 10 %, 0,8–0,59 мм 70 %, мельче 0,59 мм 20 %.

В качестве графитовой составляющей применяют графит, содержащий не более 10 % золы и 3 % летучих. Его зерновой состав, %: фракции крупнее 0,83 мм 9 %, 0,83–0,59 мм 23 %, 0,59–0,42 мм 50 %, 0,42–0,29 мм 15 %, 0,29–0,2 мм 2 %, мельче 0,2 мм 2 %. Смола должна содержать менее 3,5 % нафталина и менее 14 % свободного углерода и плавиться при 45 °С, а пек – при 47 °С; выход коксового остатка около 42 %. Добавки – шамот и ферросплавы, как и компоненты глазури, должны быть тонкого помола (90–95 % фракции <0,06 мм). Массу готовят в смесителе с обогревом: сначала смешивают сухие компоненты – карбид кремния и графит, затем вводят расплавленную смесь смолы и пека, нагретые примерно до 90 °С, а потом добавляют шамот и ферросплавы. Смешение шихты с смолопеком ведут примерно при 120 °С в течение 15–20 мин.

Изделия, сформованные общеизвестными методами, подвергают коксующему обжигу. При обжиге применяют замедленный нагрев в интервале 200–400 °С (удаление летучих, расплавление смолопека); затем скорость подъема температуры вплоть до конечной (около 1350 °С), может непрерывно повышаться. При 1350 °С делают 1-ч выдержку при слабоокислительной атмосфере для образования на изделиях качественной глазури. Химический состав карбидкремнийграфитовых огнеупоров, %: SiC 41–45, C 27–34, SiO_2 10–14, Al_2O_3 2–12, Fe_2O_3 1–1,5. Свойства изделий: открытая пористость 27–30 %, кажущаяся плотность 1,89 г/см^3, температура деформации под нагрузкой 0,175 МПа 1750 °С; средний ТКЛР $2{,}7\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$, теплопроводность 15,3 Вт/(м·К); температурный интервал применения 700–1750 °С.

Графитокарбидкремниевые изделия (например, тигли) более долговечны, чем обычные тигли на глиняной связке. Недостатком тиглей на углеродистой связке является сравнительно легкая растворимость зерен SiC в расплавленном железе (чугуне, стали), поэтому их рациональнее применять для плавки и разливки цветных металлов.

3.8.8. Карбидкремниевые кристаллизованные огнеупоры

У карбидкремниевых рекристаллизованных огнеупорных изделий непосредственная связь между зернами SiC достигается путем рекристаллизации при высоких температурах. Рекристаллизация карбида кремния связана не с уплотнением изделия, а только с приобретением им прочности. В этом случае температура спекания SiC должна быть выше 2000 °С, а процесс спекания SiC протекает при температуре, когда упругость его паров становится большей или близкой температуре испарения. При данной температуре равновесное давление пара над выпуклыми поверхностями становится больше, чем над вогнутой. Поэтому SiC испаряется над зернами с выпуклой поверхностью, а пар конденсируется над вогнутой или плоской поверхностями зерен. В результате такого механизма переноса вещества происходят срастание зерен на их контактах и, как следствие, образование прочной структуры. Движущей силой этого процесса является стремление дисперсной системы к уменьшению поверхностной энергии. Формирование контактов, заполнение пор и образование поликристаллической карбидной структуры определяются химическими реакциями между графитом и кремнием с образованием вторичного SiC.

В качестве исходных сырьевых материалов для получения рекристаллизованных карбидкремниевых изделий применяют порошки SiC и углерода и кристаллический кремний. Карбид кремния (черный или зеленый) используют трех фракций: крупной, средней и тонкомолотой. Оптимальным является следующий зерновой состав готовой массы, %: фракции 0,9–0,7 мм 50–60 %, 0,3–0,2 мм 0–10 %, мельче 0,06 мм 40 %. Исходная пористая заготовка представляет собой смесь частиц карбида кремния (первичного) и частиц углерода. Такое пористое трехфазное тело (SiC + C + поры) пропитывается расплавленным или газообразным кремнием при высоких температурах. Порошки SiC и кокса смешивают в шаровых мельницах в течение 1 ч. Соотношение SiC/C зависит от зернистости SiC и определяется условиями прессования. С увеличением углеродистого компонента возрастает содержание вторичного SiC в спеченном материале.

Для обеспечения пластичности и связности массы в нее вводят в виде водного раствора 1 % (на сухую массу) ЛСТ. Шихту смешивают в различных смесителях до полной гомогенизации массы в течение 15–20 мин. Влажность смешанной массы перед прессованием составляет 4,0–5,0 %. Изделия прессуют под давлением от 30 до 50 МПа либо применяют набивку, отливку, гидростатическое прессование. Кажущаяся плотность сформованного сырца должна составлять примерно 2,7 г/см^3. Сырец сушат при 100–110 °С до остаточной влажности менее 0,5 %.

Рекристаллизацию сырца проводят в электропечах с углеродистыми нагревателями сопротивления. Сырец устанавливают на графитовые подставки и не засыпают. Мелкие изделия нагревают от 20 до 2200 °С за 2,5–3,0 ч и выдерживают при 2170–2200 °С 1–2 ч. Свойства рекристаллизованных изделий: открытая пористость 24–25 %; предел прочности при сжатии 50 МПа; газопроницаемость 0,185 мкм^2, температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1670 °С.

3.8.9. Карбидкремнийсодержащие огнеупоры

Шамотнокарбидкремниевые огнеупоры

Шамотнокарбидкремниевые огнеупоры начали производить одними из первых. Их изготовляют из качественной шамотной массы, содержащей 20–30 % карбида кремния. Изделия из такой массы получаются более теплопроводными и термически стойкими, чем шамотные. Их можно изготовлять по принципиальным схемам шамотных огнеупоров как полусухим способом, так и пластическим. При полусухом способе в массу вводят 15–20 % глины; она должна быть пластичной, низкоспекающейся, тонкоизмельченной, с содержанием 70–85 % зерен размером менее 0,5 мм. При пластическом способе количество глины повышают до 35–40 %. Шамот следует брать с водопоглощением менее 5 %. Карбид кремния в полусухие массы следует также вводить в более тонкоизмельченном виде, чем в пластичные. При полусухом способе применяют пневматическое трамбование в разборных формах, при пластическом – заготовки, получаемые на ленточных прессах, допрессовывают на фрикционных прессах. Изделия после сушки по режиму шамотных огнеупоров обжигают вместе с последними в верхних рядах садки до конечной температуры 1280–1300 °С с выдержкой 4–6 ч.

Свойства изделий (ориентировочно): открытая пористость 22–25 %; кажущаяся плотность 1,92–2,06 г/см^3, предел прочности при сжатии 22–58 МПа, температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1360–1390 °С, ТКЛР в интервале 20–700 °С $5{,}5\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$, теплопроводность при 200, 800 и 1200 °С соответственно 7,3, 5,6 и 5,0 Вт/(м·К), газопроницаемость 0,5 мкм^2. Шамотнокарбидкремниевые огнеупоры объемопостоянны до 1350–1400 °С. Изделия более высокого качества получают при замене обычного шамота высокоглиноземистым.

Глиноземкарбидкремниевые огнеупоры

Эти изделия совмещают в себе значительную плотность, высокую термостойкость, хорошую механическую прочность при нормальной и особенно при высоких температурах, а также повышенную теплопроводность. Оптимальное содержание SiC в глиноземкарбидкремниевом огнеупоре составляет 30 %. Карбид кремния вводят в глиноземистую массу в тонкоизмельченном виде, так как укрупнение зернового состава снижает термостойкость изделий. Шихту составляют из высокоглиноземистого шамота, содержащего 33 % фракции 2,0–1,5 мм и 23 % мельче 0,06 мм. Содержание низкоспекающейся глины в виде зерен размером менее 0,5 мм составляет 14 %, карбида кремния фракции мельче 0,06 мм 30 %.

Порошки тщательно смешивают и добавляют в шихту связку. Влажность готовой для прессования массы составляет 4,5–5,0 %. Изделия формуют на прессах или другим способом, сушат и обжигают при конечной температуре 1370–1380 °С с выдержкой 6–8 ч. Изделия, изготовленные по описанной технологии, содержат, мас. %: Al_2O_3 55–57, SiC 21–23, SiO_2 19–21, Fe_2O_3 0,7–0,8, CaO 0,3–0,4, MgO 0,2–0,3. Термостойкость изделий (1300 °С – вода) более 20 теплосмен, температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1730 °С, предел прочности при сжатии более 90 МПа.

3.8.10. Сиалоны

Нитрид кремния способен растворять до 60 % (по массе) Al_2O_3 с сохранением решетки типа β-Si_3N_4. Твердые растворы Al_2O_3, SiO_2, AlN и Si_3N_4 были названы по их элементарному составу (Si–Al–O–N) сиалонами. В тетраэдрах нитрида кремния $[Si_3N_4]^{8-}$ азот N^{3-} может быть заменен на кислород O^{2-} и одновременно для сохранения электронейтральности кремний Si^{4+} – на алюминий Al^{3+}. При этом образуются новые как кристаллические, так и стеклообразные вещества со структурой непрерывной сетки каркасного строения из тетраэдров типа $(Si, Al)_3(O, N)_4$, относящиеся к четверной системе Si–Al–O–N. Область существования β′-фазы со структурой β-Si_3N_4 обусловлена близостью длин связей Si–N (~0,173 нм) и Al–O (0,175 нм). На рис. 3.89 показаны тетраэдр Si–Al–O–N (*а*), разрез по $3SiO_2$–Al_2O_3–$4AlN$–Si_3N_4 в эквивалентах кислорода и алюминия (*б*) и фазовая диаграмма (*в*). Состав β′-сиалонов записывают в виде формулы $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$, где z – число замещенных атомов кремния и азота в формуле нитрида кремния и изменяется от 0 до 4,2. Например, реакцию взаимодействия для z = 4 можно записать в виде

$$4Si_3N_4 + 6Al_2O_3 = 3Si_2Al_4O_4N_4 + SiO + N_2.$$

Предельная растворимость Al_2O_3 в Si_3N_4 при 1750 °С составляет 67 мол. %, а при 1850 °С – 78 мол. %. В диапазоне существования β-сиалона возможно существование нескольких фаз, в которых присутствуют атомы металлов. Это так называемые *M*-сиалоны, где *M* – Y, Mg, Mn, Li и др.; фазы *H* (2*H*, 8*H*, 12*H*) – гексагональные и *R* (15*R*, 21*R*, 27*R*) – ромбические, обусловленные политипностью AlN; о′-сиа-

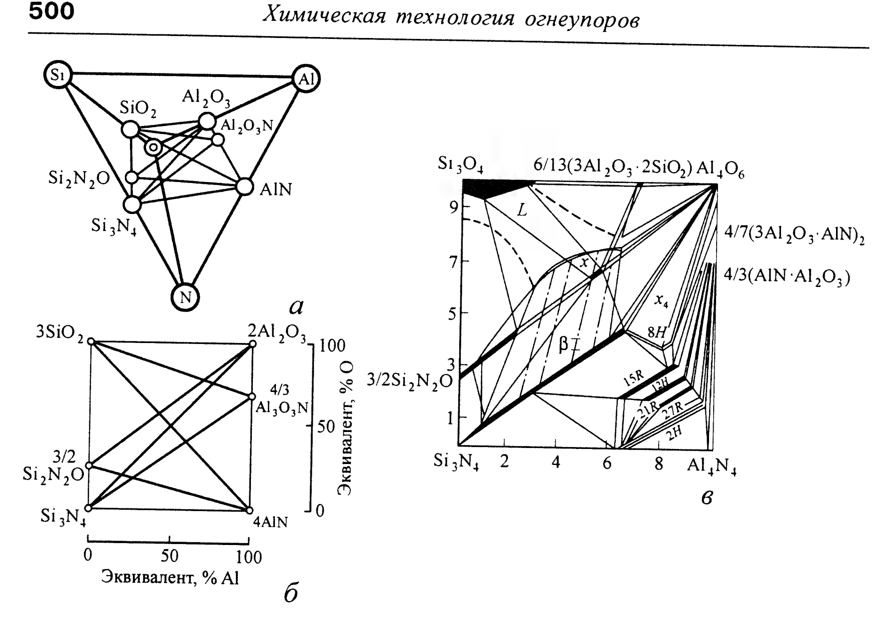


Рис. 3.89. Диаграмма системы Si–A1–O–N

лон, образующийся на основе оксинитрида кремния Si_2ON_2; фаза α′-сиалон, получаемая на базе α-Si_3N_4 путем частичной замены в кристаллической решетке α-Si_3N_4 ионов Si^{4+} на Al^{3+}. Компенсация валентности обеспечивается добавками катионов, например Li^+, Ca^{2+}, Y^{3+}, которые размещаются в междоузлиях решетки (Si, Al)–N. Свойства фаз приведены в табл. 3.55. Совместимость α′- и β′-сиалонов является идеальной, поэтому при синтезе получаются материалы с различным соотношением α′- и β′-фаз.

Сиалоны являются более устойчивыми к окислению при высоких температурах, чем нитрид кремния, и практически близки к устойчивости карбида кремния (рис. 3.90).

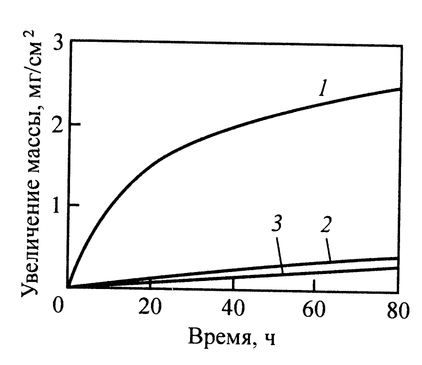


Рис. 3.90. Окисление в потоке сухого воздуха при 1400 °С:

1 – нитрид кремния; *2* – сиалоны; *3* – карбид кремния

***Таблица 3.55.* Свойства фаз системы Si_3N_4–AlN–Al_2O_3–SiO_2 (по Инамуре)*[1]**

Индекс фазы	Кристаллическая структура	*a*, нм	*b*, нм	*c*, нм	М/НМ*[2]
β′	Гексагональная (аналогичная β-Si_3N_4)	0,76–0,72	–	0,292–0,325	3/4
o′	Ромбическая (аналогичная Si_2ON_2)	0,8842	0,5473	0,4835	2/3
x	Моноклинная (аналогичная *N*-муллиту)	0,9728	0,8404	0,9572	2/3
α′	Гексагональная (аналогичная α-Si_3N_4)	0,775	–	0,591	3/4

*[1] В скобках указаны постоянные решетки Si_2ON_2 или Si_3N_4.

*[2] М и Н – число металлических и неметаллических атомов.

Среди *М*-сиалонов наиболее изучен *Y*-сиалон, содержащий иттрий и характеризующийся высокими прочностными показателями и высокой температурой эксплуатации. Его получают из пятикомпонентной композиции Si_3N_4–SiO_2–Al_2O_3–AlN–Y_2O_3, обеспечивающей наилучший и стабильный состав и микроструктуру материала. Получены также Mg-сиалоны, Li-сиалоны и др.

Сиалоны получают реакционным спеканием, горячим прессованием, азотированием геля SiO_2–Al_2O_3, плазмохимическим синтезом и другими способами. Продукты синтеза не являются однофазными и содержат несколько сиалоновых и промежуточных фаз. Исходные соединения, обладая преимущественно ковалентными связями (кроме α-Al_2O_3), трудно спекаются, поэтому синтез сиалонов идет в две стадии: полусухое прессование и обжиг брикета при 1600 °С, затем приготовление порошков, формование изделий и окончательный (спекающий) обжиг при 1750–1850 °С. Оба обжига ведут в среде азота. Совмещение синтеза и спекания сиалонов в одну стадию является наиболее рациональным технологическим решением, однако при этом возможны рост заготовки и образование диффузионной пористости вследствие того, что фазообразование лимитируется более медленным процессом массопереноса. Исключить рост сформованного брикета при синтезе можно, либо сдвинув синтез в высокотемпературную область, либо проведя его с участием жидкой фазы.

Механизм образования сиалона и его фазовый состав точно не установлены; считают, что вначале образуется *X*-фаза, которая затем с участием AlN переходит в β′-сиалон. Если в шихте содержится

добавка Y_2O_3, то при кристаллизации жидкой фазы образуется алюмоиттриевый гранат $Y_3Al_3O_2$ ($T_{пл}$ = 1930 °С), который частично реагирует с Si_3N_4 с образованием $Si_3N_4Y_2O_3$ и $Y_5(SiO_4)_3N$, а частично остается в виде промежуточной фазы. Например, сиалон, полученный из смеси порошков Si_3N_4 AlN и Al_2O_3 с 4 % Y_2O_3 ($z = 3$), после обжига при 1700 °С содержит β-сиалон, X-фазу, SiO_2, Si_2ON_2, муллит. Увеличение давления азота при синтезе и повышение температуры до 1900 °С способствуют увеличению содержания β′-сиалона и уменьшению содержания исходных и промежуточных фаз.

Роль добавки Y_2O_3 многопланова. Кислород, содержащийся в исходном сырье, может присутствовать в структуре AlN в виде твердого раствора AlON, снижающего реакционную способность Al_2O_3 в образовании сиалона. Введение Y_2O_3 вызывает образование жидкой фазы и предотвращает образование AlON. Увеличение содержания в исходной шихте Al и O приводит к ухудшению многих характеристик сиалонового материала, в том числе модуля упругости, предела прочности при изгибе и т. д.

При синтезе сиалонов используют высокодисперсные порошки с размером частиц менее 1 мкм, получаемые механическим измельчением путем длительного (120 ч) помола Si_3N_4, в продуктах измельчения которого присутствуют и более мелкие частицы размером менее 0,01 мкм. Известен полупромышленный способ получения сиалона путем нагрева в потоке азота глинистых и других материалов: пластичных глин, каолина и углерода. В качестве катализатора применяют 1 % Fe. Карботермическая реакция азотирования может быть выражена уравнением

$$3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) + 15C + 5N_2 \rightarrow 6H_2O + 15CO + 2(Si_3Al_3O_3N_5).$$

При взаимодействии 45 кг глины, 11 кг угля и 7,2 кг азота выход сиалона составляет 33 кг; при этом расход азота при давлении 0,1 МПа составляет 2 л/мин. Температура синтеза 1400–1600 °С. Основные технологические факторы (пористость и размер гранул каолина, вид углеродосодержащего материала, температура, давление азота и т. п.) подбираются опытным путем. Образующийся β′-сиалон имеет удельную поверхность 10–15 м²/г.

Особенностями всех сиалонов в отличие от Al_2O_3 являются более низкое значение ТКЛР и более высокая стойкость к окислению, чем у Si_3N_4 и Si_2ON_2, благодаря образованию пленки SiO_2 или муллита вокруг зерен сиалона. Свойства β′-сиалона с $z = 2$ приведены в табл. 3.56. Высокие показатели свойств получены для Y-сиалонов: K_{Ic} = 3,6÷6,0 МН/м$^{3/2}$ при $z = 1$, K_{Ic} = 2,4 МН/м$^{3/2}$ при $z = 4$.

Таблица 3.56. **Свойства сиалоновых материалов (по Инамуре)**

Показатель	$Si_{4,94}Al_{1,06}N_{6,04}O_{1,06}$	$Si_4Al_2N_6O_2$	β′ + x
Плотность ρ, г/см³	2,92	3,00	3,00
Твердость по Кнупу	1200	1313	1035
Модуль упругости E при 20 °С, ГПа	235	234	235
Модуль сдвига G при 20 °С, ГПа	90	91	91
Коэффициент Пуассона μ	0,23	0,29	0,29
K_{Ic} при 20°С, МН/м$^{3/2}$	2,65	2,21	1,35
Поверхностная энергия разрушения $\gamma_р$ при 20 °С, Дж/м²	14,5	9,8	3,5
ТКЛР (0–1000 °С), $10^{-6}K^{-1}$	3,0	3,0	3,3
Температуропроводность α при 100 °С, см²/с	0,0313	0,0230	0,0195

Качественные показатели промышленного сиалона, полученного в Англии: предел прочности при трехточечном изгибе $\sigma_{изг}$ 945 МПа, модуль упругости E = 288 ГПа, K_{Ic} = 7,7 МПа/м$^{1/2}$, плотность ρ = = 3,23÷3,26 г/см³, ТКЛР = 3,04·$10^{-6}K^{-1}$ в интервале 0–1200 °С, теплопроводность λ = 21,3 Вт/(м·K), удельная теплоемкость c = 620 Дж/(кг·K), удельное электросопротивление σ = 1010 Ом·м, диэлектрическая проницаемость ε = 8,2.

3.9. Цирконийсодержащие огнеупоры

3.9.1. Изделия из диоксида циркония (циркониевые)

Цирконий образует с кислородом устойчивое соединение ZrO_2 с температурой плавления 2700 °С. Диоксид циркония обладает большой химической инертностью как по отношению к кислотам (кроме H_2SO_4 и HF) и щелочам, так и к расплавам щелочей и стекол. По огнеупорности ZrO_2 занимает промежуточное положение между MgO (2800 °С) и Al_2O_3 (2050 °С), но отличается более высокой химической инертностью, плохой смачиваемостью жидкими металлами. Диоксид циркония обладает высокой металлоустойчивостью, конструктивной прочностью и способностью работать при температуре горячей поверхности футеровки 2200–2450 °С.

Огнеупоры из ZrO_2 обладают низкой испаряемостью в сравнении с испаряемостью Al_2O_3 и MgO. Более высокая устойчивость в вакууме ZrO_2 по сравнению с Al_2O_3 и MgO может быть объяснена большей

прочностью связи циркония с кислородом. Для ZrO_2 энергия разрыва связи Zr–O составляет 757,8 кДж/моль, в то время как для связи Mg–O она равна 481,5 кДж/моль, а для связи Al–O всего 418,7 кДж/моль. Высокое сродство циркония к кислороду и прочность связи Zr–O объясняют высокую металлоустойчивость ZrO_2, низкую способность взаимодействия ее с углеродом стали и обезуглероживания стали по сравнению с оксидами магния и алюминия. Это позволяет считать, что ZrO_2 явится основным огнеупорным материалом металлургии будущего. Сырьем для получения ZrO_2 служит природный минерал – бадделеит, содержащий 91–97 % ZrO_2 и другие цирконийсодержащие минералы. Сопутствующей трудноотделимой примесью циркониевых пород является диоксид гафния HfO_2 (химический аналог ZrO_2).

Диоксид циркония обладает полиморфизмом. При нормальной температуре он находится в моноклинной модификации и имеет истинную плотность 5,56 г/см³. При 950–1200 °C моноклинная форма переходит в тетрагональную истинной плотностью 6,10 г/см³, а при 2300 °C – в кубическую истинной плотностью 6,27 г/см³. Все эти превращения обратимы и проходят в узком интервале температур, величина которого зависит от чистоты материала и предыстории. Наличие полиморфных превращений сопровождается значительным изменением объема, которое при моноклинно-тетрагональном превращении составляет 6,9–7,7 %, а при тетрагонально-кубическом – около 3 % (рис. 3.91): при нагревании происходит сжатие, при охлаждении – расширение; это приводит к растрескиванию изделий, поэтому ZrO_2 в чистом виде, как правило, не используют. Гистерезисную петлю (см. рис. 3.91) характеризуют четырьмя температурными точками. Температуры этих точек колеблются в широких пределах и составляют 800–1193, 1120–1260, 1250–935 и 950–700 °C. Колебания температурных параметров обусловлены влиянием примесей, в том числе и HfO_2, условиями получения материала, термической предысторией образца, режимом нагревания, структурными дефектами и др.

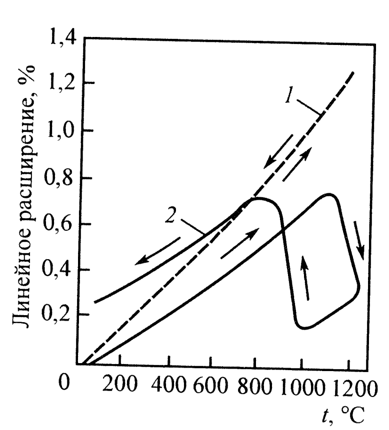


Рис. 3.91. Линейное расширение диоксида циркония при нагревании:

1 – кубическая стабилизированная модификация; *2* – моноклинная нестабилизированная модификация

Переход моноклинный $ZrO_2 \rightarrow$ тетрагональный ZrO_2 является бездиффузионным (мартенситным), т. е. взаимопереходящие структуры близки и переходят одна в другую без разрывов связей. Переход начинается тогда, когда амплитуда тепловых колебаний достигнет величины, достаточной для перехода атома в новое положение. Превращение осуществляется путем перемещения границ в плоскости 100 и сопровождается двойникованием в тетрагональной фазе. Вблизи 2300 °C происходит еще одно фазовое превращение ZrO_2 с гистерезисом 20–30 °C без нарушения стехиометрии оксида. Точная температура этого перехода ZrO_2 зависит от того, в какой среде проводится нагревание. Кубическая модификация характеризуется некоторым дефицитом кислорода. По последним данным, температура превращения ZrO_2 равна 2277 °C с минимальным гистерезисом 30 °C.

Чтобы устранить растрескивание обожженных изделий, был найден способ, который позволил предотвратить обратный переход при охлаждении нестабильной высокотемпературной тетрагональной модификации ZrO_2 в моноклинную. Этот процесс получил название стабилизации диоксида циркония. Стабилизация ZrO_2 достигается перестройкой тетрагональной решетки в кубическую, устойчивую при всех температурах, и сопровождается образованием твердых растворов замещения иона Zr^{4+} ионами стабилизатора. Наибольшее применение в качестве стабилизатора получили CaO, MgO, Y_2O_3 и др.; ионный радиус Ca^{2+} составляет 0,106 нм, Mg^{2+} 0,078 нм, Y^{3+} 0,106 нм, Zr^{4+} 0,087 нм.

В системе ZrO_2–CaO при 1000 °C образуется одно бинарное соединение – цирконат кальция $CaO{\cdot}ZrO_2$, плавящееся при 2330 °C. Цирконат кальция, взаимодействуя с диоксидом циркония, образует твердый раствор CaO в ZrO_2. В системе ZrO_2–MgO образуются твердые растворы (до 40 % MgO) с кубической решеткой, у которых отсутствуют полиморфные превращения. При получении однофазной керамики кубической модификации концентрацию добавок определяют по соответствующей диаграмме состояния. На практике большое значение имеют метод введения добавки, однородность системы и температура термообработки.

Сам механизм стабилизации представляется следующим образом. Например, в системе ZrO_2–CaO при 1100 °C образуется однобинарное соединение – цирконат кальция $CaO{\cdot}ZrO_2$, плавящийся при 2330 °C. Взаимодействуя с ZrO_2, это соединение образует твердый раствор CaO в ZrO_2, у которого отсутствует полиморфное превращение (рис. 3.92). Известен ряд технологических схем стабилизации ZrO_2 и изготовления из него изделий, две из которых показаны на рис. 3.93.

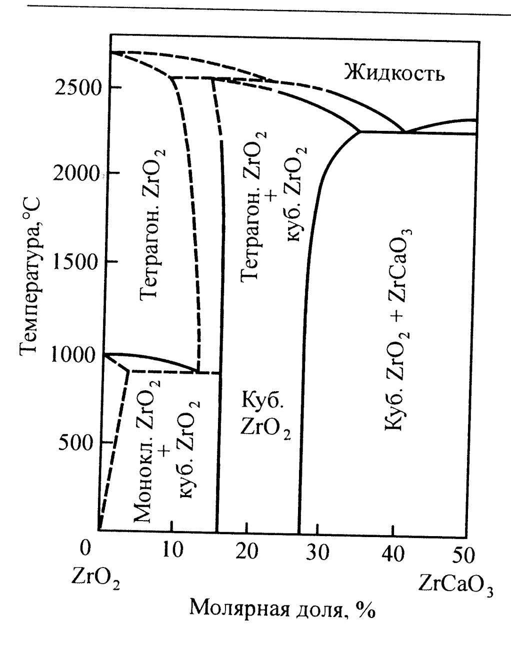


Рис. 3.92. Диаграмма состояния системы $CaO–ZrO_2$

Керамика, полученная из стабилизированного ZrO_2 соосаждением из растворов солей циркония и добавок, выгодно отличается от керамики, полученной из механических смесей моноклинного ZrO_2 и стабилизирующих добавок, по газоплотности и стабильным показателям электросопротивления.

Основной задачей технологии получения изделий из стабилизированного ZrO_2, полученного совместным осаждением, является контролируемость процесса на всех стадиях подготовки порошков, обеспечивающих размер агрегатов менее 1 мкм с заданным распределением компонентов. При стабилизации ZrO_2 вводят 10–16 мол. % стабилизирующего оксида и смесь обжигают при 1700–1750 °С. Однако такой способ нерационален. Значительно лучше стабилизирующую добавку вводить при получении ZrO_2 при электроплавке цирконийсодержащих руд или путем соосаждения на молекулярном уровне при получении гидроксида циркония. Изделия из диоксида циркония с использованием стабилизированного ZrO_2 получают по обычной схеме полусухого прессования или литьем из водного шликера, а также методом протяжки термопластичных масс, горячего литья под давлением и т. п. Изделия обжигают при 1700–1750 °С.

Ниже приведены некоторые свойства изделий из спеченной ZrO_2, по Балкевичу. Механическая прочность циркониевых изделий очень высока и сохраняется вплоть до 1300–1500 °С, что видно из данных, приведенных ниже:

Температура, °С	20	500	1000	1200	1400	1500
$\sigma_{сж}$, МПа	2100	1600	1200	800	130	20

Теплопроводность ZrO_2 значительно ниже, чем теплопроводность всех других оксидных материалов. Эта особенность позволяет использо-

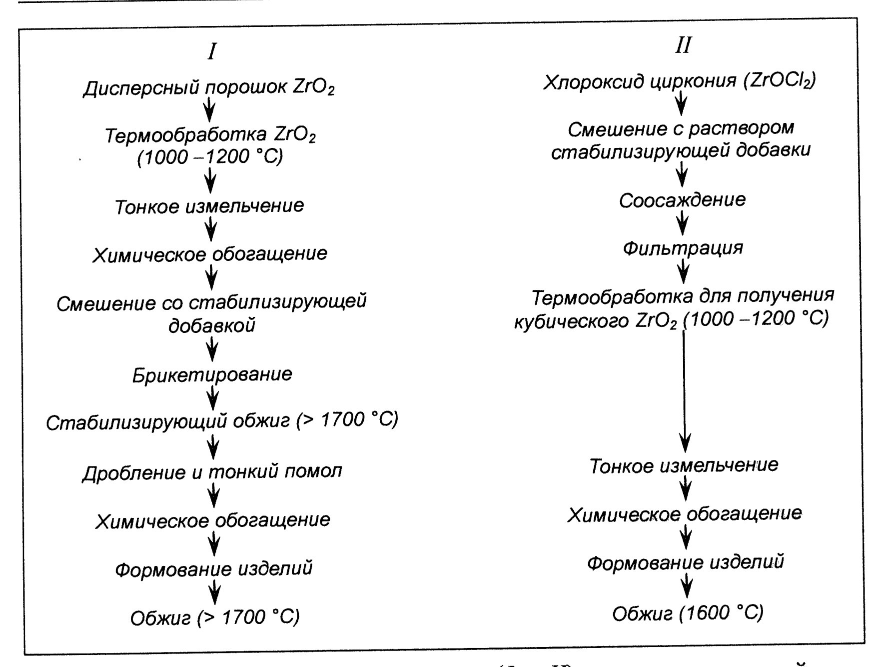


Рис. 3.93. Технологические схемы (*I* и *II*) получения изделий из диоксида циркония

вать ZrO_2 для высокотемпературной изоляции. Средние значения теплопроводности (при истинной плотности 5,22–5,35 г/см^3) 0,465 Вт/(м·К) и очень мало зависят от температуры, ТКЛР стабилизированного ZrO_2 сравнительно высок и составляет при 1500 °С до $11 \cdot 10^{-6}$–$11{,}5 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$. Низкая теплопроводность и высокое значение ТКЛР обусловливают низкую термостойкость.

Если к стабилизированному ZrO_2 добавить 20–40 % моноклинного ZrO_2, обладающего более низким ТКЛР, то изделия из такой смеси при обжиге и охлаждении приобретают микротрещиноватую структуру и становятся термостойкими. Моноклинная фаза обусловливает формирование микротрещиноватой структуры, характеризующейся устойчивой сетью кольцевых хаотически расположенных микротрещин шириной от 0,05 до 0,25 мм для изделий из зернистых масс с размерами зерен менее 2 мм и от 0,01 до 0,03 мм для особоплотных изделий из высокодисперсных масс. Моноклинная фаза, присутствующая в изделиях по границам зерен, не только обеспечивает формирование термостойкой структуры, но и предотвращает доспекание и уплотнение при циклическом характере эксплуатации изделий.

При быстром охлаждении твердых растворов ZrO_2 (закалка) происходит фиксация высокотемпературной фазы. Например, если керамику из ZrO_2, содержащую около 6 % Y_2O_3, нагретую до температуры выше 2320 °С, быстро охладить примерно до 1500 °С и сделать изотермическую выдержку, то предел прочности при сжатии после охлаждения до комнатной температуры повышается и составляет 650–700 МПа. Изотермическая выдержка при температуре около 1500 °С вызывает частичный переход кубической модификации в тетрагональную. Этот переход сопровождается изменением объема приблизительно на 3 % и выделением в зернах кубического ZrO_2 мелкодисперсных зерен тетрагонального ZrO_2. Изделия из ZrO_2 обладают очень высокой температурой деформации под нагрузкой – около 2200 °С.

В связи с появлением новых технологических процессов в черной металлургии производство и применение огнеупорных изделий из ZrO_2 непрерывно увеличиваются. Циркониевые огнеупоры находят применение в установке внепечного вакуумирования и разливке стали под вакуумом, для более ответственных мест службы на МНЛЗ (стаканы-дозаторы промежуточного ковша), в качестве плит для шиберных затворов. Диоксид циркония используется также для изготовления термометрической керамики, электросопротивлений, фильер для горячего деформирования. Одним из перспективных направлений применения ZrO_2 является создание датчиков – твердых электролитов для определения окисленности стали и концентрации кислорода в газах. Максимальная температура применения ZrO_2 2300–2500 °С.

3.9.2. Изделия из циркона

Огнеупорной основой цирконовых огнеупоров является минерал циркон $ZrO_2 \cdot SiO_2$ (67,03 % ZrO_2, 32,97 % SiO_2). В системе ZrO_2–SiO_2 (рис. 3.94) единственным кристаллическим соединением является силикат циркония. Силикат циркония образуется (1687 °С) и диссоциирует (1676 °С) в твердой фазе: $ZrO_2 \cdot SiO_2 \rightleftarrows ZrO_2 + SiO_2$. При диссоциации ZrO_2 выделяется в криптокристаллической форме, а SiO_2 – в аморфной. В связи с тем что циркон разлагается на составляющие оксиды в определенном температурном интервале, зависящем от степени чистоты $ZrO_2 \cdot SiO_2$, он не имеет определенной температуры плавления. Ряд добавок, таких как CaO, FeO, снижают температуру диссоциации циркона, однако несмотря на диссоциацию изделия из циркона обладают огнеупорностью около 2000 °С. Изделия из циркона изготовляют методом полусухого прессования и обжигают при 1550–

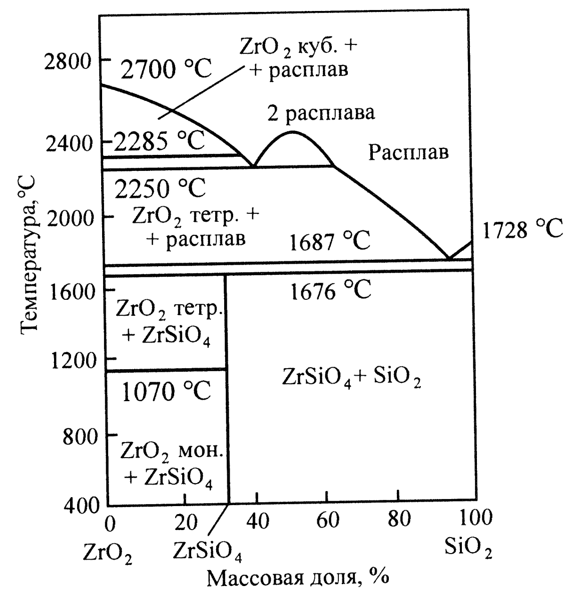


Рис. 3.94. Диаграмма состояния системы ZrO_2–SiO_2 с разложением циркона в твердом состоянии

1600 °С. Циркон обладает кислыми свойствами. Термостойкость циркона хорошая и выше термостойкости корунда, диоксида циркония и муллита. Из циркона изготовляют вкладыши в стаканы-дозаторы МНЛЗ. ОАО «Красноармейский динасовый завод» (Украина) производит цирконосодержащие огнеупоры для футеровки отдельных элементов стекловаренных печей: влетов горелок, арок, сводов и стен горелок, горелочных муфелей, изделий загрузочного кармана и др. Изделия имеют высокую коррозионную стойкость и обладают хорошей термостойкостью. Некоторые свойства изделий приведены в табл. 3.57.

***Таблица 3.57.* Физико-химические показатели цирконовых и циркономуллитовых огнеупоров для стекловаренных печей**

Изделие, назначение	Содержание, мас. %			Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см³	Предел прочности при сжатии, МПа
	Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2			
Муллитоцирконовые, зона горения	65	18	16	23	3,2	80
Муллитоцирконовые, зона питателей, загрузочный карман, шибер	36	30	28	23	–	80
Цирконовые, донная и разделительная плитка	2,0	64	32	18	3,7	100

В присутствии Al_2O_3 выделяющийся при разложении циркона SiO_2 связывается, образуя муллит: $ZrO_2 \cdot SiO_2 + 3Al_2O_3 \rightarrow 3ZrO_2 + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Это взаимодействие приводит к образованию циркономуллитового огнеупора. Синтез циркона из чистых оксидов начинается при 1316 °С. Скорость синтеза растет при повышении температуры от 1440 до 1540 °С. Для увеличения выхода $ZrO_2 \cdot SiO_2$ и снижения температуры синтеза применяют следующие технологические приемы: введение добавок, спекание под давлением, повторный обжиг. Для уменьшения усадки изделий цирконовые прессованные огнеупоры изготовляют двустадийным способом по шамотной технологии. Наилучшими спекающими добавками для циркона являются MgO, TiO_2, ZnO, Al_2O_3, Fe_2O_3, которые вводят при совместном тонком помоле.

Цирконовые огнеупоры сложной формы изготовляют методом шликерного литья. Основной задачей при этом является получение агрегативно-устойчивого шликера, так как высокая плотность циркона обусловливает агрегацию и флокуляцию шликера еще до разлива в формы. В качестве дефлокулянтов используют раствор аммиака, соляную кислоту, жидкое стекло.

Глава 4

ТЕХНОЛОГИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Классификация

Производство и применение теплоизоляционных материалов снижает материалоемкость, экономит топливо и способствует интенсификации тепловых процессов. Поэтому теплоизоляционные материалы входят в обязательный ассортимент огнеупорной продукции. К теплоизоляционным относят большую группу разных по своему составу материалов, отличительные особенности которых – высокая пористость и обусловленные ею малая кажущаяся плотность и низкая теплопроводность. Теплопроводность зависит не только от общей пористости материала, но и от размера и формы пор, характера структуры (распределения пор) и минерального состава. Максимальный размер пор должен быть не более 1 мм. Наиболее низкую теплопроводность имеют огнеупорные изделия с размером пор менее 0,1 мм.

По своему характеру тепловая изоляция промышленных печей может быть двух типов: 1 – наружная (защищенная), выполняемая, как правило, из изоляционных материалов с относительно низкой огнеупорностью; 2 – внутренняя (незащищенная), служащая в качестве огнеупорного слоя в печи и выполняемая из легковесных огнеупорных материалов. В печах металлургической промышленности применяют изоляцию обоих типов.

В соответствии с ГОСТ 5040 теплоизоляционные огнеупорные материалы по температуре применения, химико-минеральному составу и плотности классифицируются на типы, представленные в табл. 4.1. Теплоизоляционные материалы по температуре применения условно подразделяют на три группы: низкотемпературные (900 °С), среднетемпературные (900–1200 °С), высокотемпературные (1200 °С). Для низкотемпературной изоляции успешно используют диатомитовые (трепельные), асбестовые и вермикулитовые изделия. Для средне- и высокотемпературной изоляции печей применяют различные легковесные огнеупоры (табл. 4.2)

Зарубежные стандарты ASTM C 155-70 и DIN EN 1094 (табл. 4.3) классифицируют легковесные огнеупорные изделия по плотности

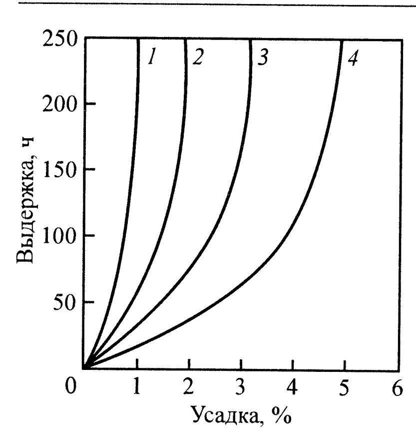


Рис. 4.1. Влияние выдержки легковесных огнеупоров с классификационной температурой 1510 °С на усадку при различных температурах, °С:

1 – 1480; *2* – 1510; *3* – 1540; *4* – 1570

и классифицикационной температуре. Классификационная температура – это температура, при которой после 24 ч выдержки усадка огнеупора составляет не более 2 %. При длительном воздействии температуры легковесный огнеупор начинает давать усадку, которая возрастает с повышением температуры (рис. 4.1). Предел прочности 0,5 МПа является минимально допустимым. Эта прочность гарантирует сохранность при транспортировке и монтаже кладки. При длительном воздействии нагрузки и высокой температуры на легковесный огнеупор он начинает деформироваться.

Таблица 4.1. **Классификация легковесных теплоизоляционных огнеупорных материалов**

Тип изделия	Марка	Характеристика	Максимальная температура применения, °С
Динасовые	ДЛ-1,2 ДЛ1-1,2	Динасовые легковесные изделия кажущейся плотностью не более 1,2 г/см³	1550
Шамотные	ШЛА-1,3	Шамотные легковесные изделия кажущейся плотностью не более 1,3 г/см³	1400
	ШКЛ-1,3	Шамотно-каолиновые легковесные изделия кажущейся плотностью не более 1,3 г/см³	1400
	ШЛ-1,3	Шамотные легковесные изделия кажущейся плотностью не более 1,3 г/см³	1300
	ШЛ-1,0	Шамотные легковесные изделия кажущейся плотностью не более 1,0 г/см³	1300

Продолжение табл. 4.1

Тип изделия	Марка	Характеристика	Максимальная температура применения, °С
	ШЛ-0,9	Шамотные легковесные изделия кажущейся плотностью не более 0,9 г/см³	1270
	ШЛ-0,6	Шамотные легковесные изделия кажущейся плотностью не более 0,6 г/см³	1150
	ШЛ-0,4 ШЛ1-0,4	Шамотные легковесные изделия кажущейся плотностью не более 0,4 г/см³	1150
Муллитокремнеземистые	МКРЛ-0,8	Муллитокремнеземистые легковесные изделия, содержащаяся плотность не более 0,8 г/см³	1250
Муллитовые	МЛЛ-1,3	Муллитовые легковесные изделия кажущейся плотностью не более 1,3 г/см³	1550
Корундовые	КЛ-1,3	Корундовые легковесные изделия кажущейся плотностью не более 1,3 г/см³	1550
	КЛ-1,1	Корундовые легковесные изделия кажущейся плотностью не более 1,1 г/см³	1550

Таблица 4.2. **Физико-химические свойства легковесных огнеупоров по ГОСТ 5040**

Марка огнеупора	Кажущаяся плотность, г/см³	Температура эксплуатации, °С, не выше	Предел прочности при сжатии, МПа не менее	Теплопроводность при 600 °С на горячей стороне, Вт/(м·К)	Дополнительная усадка, % (при температуре, °С)
Шамотные и полукислые					
ШЛА-1,3	1,3	1400	4,5	0,7	1,0 (1400)
ШКЛ-1,3	1,3	1400	3,5	0,6	1,0 (1400)
ШЛ-1,3	1,3	1300	3,5	0,7	1,0 (1300)
ШЛ-1,0	1,0	1300	3,0	0,6	1,0 (1300)
ШЛ-0,9	0,9	1270	2,5	0,5	1,0 (1270)
ШТЛ-0,6	0,6	1150	2,5	0,3	0,7 (1150)
ШЛ-0,4	0,4	1150	1,0	0,25	1,0 (1150)
ШЛ1-0,4	0,4	1150	1,2	0,25	1,0 (1150)

Продолжение табл. 4.2

Марка огнеупора	Кажущаяся плотность, г/см³	Температура эксплуатации, °С, не выше	Предел прочности при сжатии, МПа не менее	Теплопроводность при 600 °С на горячей стороне, Вт/(м·К)	Дополнительная усадка, % (при температуре, °С)
Муллитокремнеземистые					
МКРЛ-0,8	0,8	1250	2,5	0,4	1,0 (1250)
Муллитовые					
МЛЛ-1,3	1,3	1550	3,0	0,6	1,0 (1550)
Корундовые					
КЛ-1,3	1,3	1550	3,5	0,8	0,8 (1550)
КЛ-1,1	1,1	1550	2,5	0,55	1,0 (1550)
Динасовые					
ДЛ-1,2	1,2	1550	4,5	0,7	1,0 (1550)
ДЛ1-1,2	1,2	1550	4,5	0,7	1,0 (1550)

Приведенные в стандартах и других нормативных документах температуры применения и значения теплопроводности действительны для нормальных условий. В случае отклонения (например, изменение величины парциального давления кислорода, присутствие агрессивных газов и т. п.) величина теплопроводности огнеупора может быть другой. В процессе длительной службы в условиях примерно постоянных температур теплопроводность огнеупоров повышается на 10–15 %, а в условиях переменных температур – понижается вследствие образования дополнительных микротрещин в структуре огнеупора.

Для практического использования любого огнеупорного материала в качестве теплоизолятора важны две основные характеристики: температура длительного применения и аккумулирующая способность. Предельно допустимые градиенты температур в зависимости от скорости нагрева и охлаждения для легковесных огнеупоров колеблются в пределах от 130 до 250 K, превышение которых вызывает растрескивание изделий. У легковесных шамотных огнеупоров в зависимости от формы изделия допустимая скорость нагрева не должна превышать 10 K/мин.

Таблица 4.3. Классификация формованных легковесных огнеупоров

Группа	Классификационная температура, °С	Плотность, кг/м³
DIN EN 1094, часть 2		
75	750	400
80	800	500
85	850	550
90	900	600
95	950	650
100	1000	650
105	1050	650
110	1100	700
115	1150	700
120	1200	700
125	1250	750
130	1300	800
135	1350	850
140	1400	900
150	1500	950
160	1600	1150
170	1700	1350
180	1800	1600
ASTM C 155		
16	845	540
20	1070	640
23	1230	770
26	1400	870
28	1510	960
30	1620	1090
32	1730	1520
33	1790	1520

4.2. Методы получения пористых огнеупоров

Существует много способов придания материалам пористой структуры:

- введением в массу пористого заполнителя достигается открытая пористость 50–55 % при прессовании и 60–65 % при формовании изделий методом вибрации. Применение полых микросфер позволяет увеличить открытую пористость до 90 %;

• вспучиванием в процессе термообработки всей массы или отдельных ее компонентов. Метод основан на способности отдельных минералов (кианита, силлиманита, кварца, опала и др.) заметно увеличиваться в объеме при нагревании и образовывать пористую структуру. Например, опал и халцедон при быстром нагревании образуют остеклованную массу со средней плотностью 0,5 г/см³. Способность материала к вспучиванию оценивают коэффициентом $K_в$, рассчитываемым как отношение объема вспученного V_2 материала к объему до нагревания V_1; $K_в = V_2/V_1$. Величина $K_в$ в зависимости от вида используемого сырья колеблется в пределах от 2–3 до 20–25;

• введением в массу и последующим удалением (испарением, возгонкой, растворением, выжиганием) добавок. После удаления добавок на их месте остаются поры. В этой группе практическое применение получил лишь метод выгорающих добавок, с помощью которого получают изделия пористостью до 65 %. В качестве выгорающих добавок применяют любые горючие материалы, применение которых технико-экономически выгодно и экологически безопасно (опилки, различные виды углей, коксы и т. п.). Обжиг изделий с выгорающими добавками является наиболее сложной технологической операцией, требующей полного выжигания добавки. На процесс выжигания действует ряд факторов: количество и размер добавки, толщина, пористость и газопроницаемость сырца, режим обжига, парциальное давление кислорода в печи и др. Длительность выгорания добавки примерно равно квадрату радиуса выжигаемой частицы. В процессе обжига прочность изделия резко уменьшается и до начала спекания остается низкой;

• вовлечением в суспензию или расплав воздуха и закрепление образующихся пузырьков. Сюда относится ряд способов порообразования с использованием пенообразователей, вводимых в шликер непосредственно либо в виде отдельно приготовленной пены (пенометод). В качестве пенообразователей применяют канифольное мыло, алюмосульфонафтены и другие вещества, способные понижать поверхностное натяжение на фазовой границе жидкость – газ и адсорбироваться на твердой фазе. Количественно явление адсорбции описывается уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -(C/RT)\,(d\sigma/dC), \quad (4.1)$$

где Γ – количество адсорбированного вещества; C – концентрация; σ – поверхностное натяжение; R – газовая постоянная; T – температура.

Чем более отрицательной является величина dσ/dC, тем устойчивее получается пена. Вещества, повышающие устойчивость пены, называются поверхностно-активными. Основными показателями пены являются кратность (выход пены) – величина, показывающая, во сколько раз объем пены превышает объем водного раствора пенообразователя; стойкость – способность существовать определенное время без значительного разрушения (характеризуется величиной столба пены, разрушающегося за единицу времени); синерезис – отделение из пены жидкой фазы (измеряется количеством жидкости, выделившейся в единицу времени); структура – характеризуется размером ячеек пены, равномерностью их распределения и толщиной пленок, отделяющих пузырьки друг от друга; структурная вязкость (несущая способность) – определяется максимальной нагрузкой, которую может выдержать единица поверхности адсорбционного слоя пузырька пены. Свойства пены зависят от природы пенообразователя, его концентрации, температуры, длительности и интенсивности перемешивания. Для стабилизации пены и ячеистых масс применяют различные стабилизаторы (столярный клей, желатин, агар-агар, гипс, опилки, алюмокалиевые квасцы и др.), способствующие загустеванию массы и ускорению сушки сырца. Пенометод позволяет получать изделия с пористостью до 90 %;

• образованием в суспензии или расплаве пузырьков газа в результате химической реакции взаимодействия или разложения вводимых добавок. Метод основан на вспучивании массы газом, выделяющимся при химических реакциях. Газообразование можно осуществить в водных суспензиях или расплавах. Последнее обычно производится при получении пеностекла, пеношлакоситаллов и других материалов. Газообразователями могут быть кокс, антрацит, карбонаты, карбиды и т.д . Наиболее часто используют алюминиевую пудру с удельной поверхностью 4000–5500 см²/г в сочетании с соляной или ортофосфорной кислотой. Структуру, размер пор, пористость регулируют содержанием и дисперсностью газообразователя и температурой, влияющей на вязкость суспензии (расплава) и скорость протекающих реакций. Важную роль играет вязкость суспензии, так как она влияет на степень вспучивания, удержания пузырьков газа в массе и их дисперсность. После образования ячеистой структуры ее необходимо застабилизировать. В качестве стабилизатора чаще всего применяют гипс (5–15 %).

4.3. Производство алюмосиликатных легковесных огнеупоров

4.3.1. Производство изделий по способу выгорающих добавок

Опилки. В качестве выгорающих добавок чаще других применяют древесные опилки. Они являются отходом деревообрабатывающего производства и, что главное, легче других добавок выгорают при обжиге изделий. Опилки – рыхлый материал; они сильно отощают массу, уменьшают ее связность и повышают упругость. Эти отрицательные свойства опилок ограничивают содержание их в массе; при содержании 25–30 % опилок масса не перерабатывается или трудно перерабатывается в ленточных прессах. Опилки рекомендуется дробить в молотковой дробилке (тебл. 4.4).

Таблица 4.4. **Зерновой состав и насыпная масса опилок до и после дробления**

Показатели	Насыпная масса, г/см³, опилок	
	до дробления	после дробления
Содержание, %, фракций, мм:		
>10	18	0,2
7	9	1,0
5	3	5
3	15	17
<3	55	75–80
Насыпная масса, г/см³	0,27	0,24

Для улучшения структуры легковесных шамотных изделий и снижения их теплопроводности применяют тонкодисперсные выгорающие добавки. Лучшие результаты получают при добавлении к опилкам лигнина, являющегося отходом бумажного производства. Лигнин хорошо выгорает, являясь тонкодисперсным порошком, он меньше, чем опилки, отощает массу, и поэтому его можно вводить в шихту в большем количестве. Масса с лигнином менее упруга, чем с одними опилками. Легковесные изделия с применением опилок и лигнина формуют пластичным прессованием.

Антрацит и коксик. Применение вместо опилок тонкоизмельченного коксика или антрацита позволяет получать легковесные изделия по схеме полусухого прессования, так как их упругие свойства значительно ниже, чем у опилок.

Шамот. В производстве теплоизоляционных изделий применяют обычный и специальный пористый шамот. Содержание шамота в массе составляет 15–25 %. Зерновой состав шамота может изменяться в широких пределах, но верхний предел крупности зерен не должен превышать 3 мм. При использовании для производства сильно отощенных кварцем полукислых огнеупорных глин добавка шамота может оказаться ненужной.

Глина. Глина имеет то же значение, что и в производстве обычных шамотных изделий. Глину вводят в шихту в количестве 30–40 %. Опыт показывает, что часть глины (3–4 %) лучше вводить в виде шликера, предварительно смачивая им шамот и опилки. Влажность масс составляет 25–35 %.

К другим технологическим особенностям производства легковесных изделий из пластичных масс относят:

- тщательность дозировки, смешения и увлажнения масс;
- целесообразность вылеживания смешанной шихты: в течение 1 сут перед переработкой в массу и сроком 5–8 сут перед формованием изделий; это существенно улучшает ее формуемость. Однако даже при формовании сложных фасонных изделий вылеживание применяют в исключительных случаях. Массы легковесных изделий перерабатывают на вакуумных ленточных прессах;
- целесообразность замедленного режима сушки сырца, так как сырец при содержании выгорающих добавок сохнет медленнее, чем сырец из обычных шамотных масс;
- необходимость обжига легковесных изделий в специальных туннельных печах, в которых обжигают только эти изделия. Легковесные каолиновые изделия кажущейся плотностью 1,3 г/см³ с выгорающей добавкой антрацитом, полученные полусухим прессованием, обжигают в специальной туннельной печи длиной 135 м с высотой садки 1,07 м; масса изделий на вагонетке (3,1×3,0 м) 4,8 т. Длительность обжига 88 ч, из них в зоне выгорания антрацита 47 ч (73 м), в зоне спекания 20 ч (30 м) и в зоне охлаждения 21 ч (32 м). При совместном с обычными изделиями обжиге легковесные изделия укладывают в верхних рядах садки. В интервале 500–1000 °С при обжиге легковесных изделий необходимо держать в печи резко выраженную окислительную среду. Особенно это важно при обжиге изделий с тонкодисперсной угольной выгорающей добавкой.

Шамотные легковесные изделия, полученные способом выгорающих добавок (опилок), имеют кажущуюся плотность 1,0–1,3 г/см³, а с применением лигнина 0,8–1,0 г/см³. При применении в качестве

выгорающей добавки целлюлозы, бумаги или специальных высокопористых выгорающих заполнителей кажущаяся плотность легковесных изделий снижается до 0,4 г/см³.

4.3.2. Шамотные легковесные изделия, получаемые с применением перлита

Изделия класса ШЛ-0,4 (ультралегковесные[1]) в настоящее время изготавливают с применением вспученного перлита. Название перлит обусловлено внешним видом горной породы, имеющей перламутровую поверхность, напоминающую жемчуг; *perle* (англ.) – жемчуг.

Сырьем для получения вспученного перлита служат кислые вулканические водосодержащие горные породы: перлиты, обсидианы и др. Химический состав перлита, %: SiO_2 70–75, Al_2O_3 11–15, (Fe_2O_3 + + FeO) 0,4–4,0, (CaO + MgO) 0,8–2,5, (K_2O + Na_2O) 2,5–6,5, $\Delta m_{прк}$ 0,2–3,5 % при 100 °С. При 760–1260 °С перлит вспучивается, увеличиваясь в объеме в 3–15 раз (коэффициент вспучивания). Обсидиан (горное стекло различного цвета) имеет средний химический состав, %: SiO_2 76, Al_2O_3 14, Fe_2O_3 0,9, (CaO + MgO) 1,3, (K_2O + Na_2O) 6,2–6,5, коэффициент вспучивания 4–10. Перлиты с зернами в несколько миллиметров вспучивают в небольших (длиной 6 м) вращающихся печах. Вспученный перлит называют перлитовым песком, его зерновой состав, %: фракции 3–0,5 мм 24, 0,5–0,25 мм 31, мельче 0,25 мм 45; кажущаяся плотность 0,07 г/см³; огнеупорность перлита 1390–1400 °С. Технологическая схема производства перлитошамотных изделий показана на рис. 4,2.

Массу получают в двух горизонтальных мешалках, расположенных одна над другой. В первой мешалке готовят шликер, состоящий из глины, шамота, воды, специально приготовленных воздухововлекающих добавок и стабилизаторов пены. При перемешивании в течение 8–12 мин шликер становится пористым (плотность 0,52–0,56 г/см³) и самотеком поступает во вторую мешалку. Во вторую мешалку к шликеру подают перлитовый песок; после перемешивания в течение 8–10 мин получается формовочная масса плотностью 0,5 г/см³ и влажностью 50 %. Массу заливают в форму, сушат в формах на полочных вагонетках в туннельных сушилах при 110 °С в течение 45 ч. После

[1] Ультралегковесные шамотные изделия без применения перлита более высокоогнеупорны, но имеют неоднородную структуру (большое число крупных пустот).

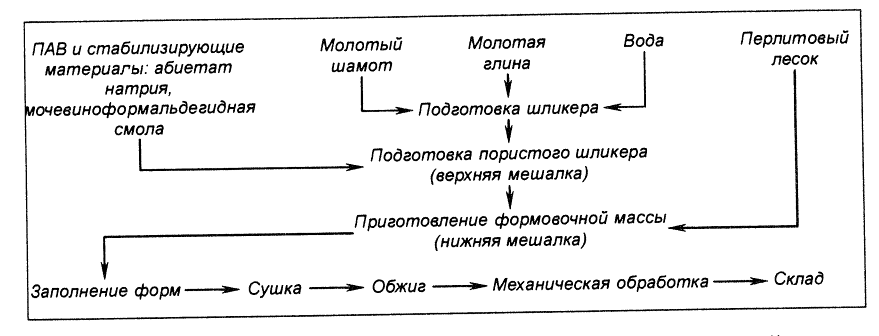


Рис. 4.2. Схема производства перлитошамотных изделий

сушки сырец, имеющий предел прочности при сжатии 0,12–0,14 МПа, вынимают из формы и обжигают (2–3 изделия по высоте) при 1260–1270 °С в течение 30 ч. После обжига необходимые размеры и форму изделиям придают шлифованием.

Состав шихты: 45 % глины, 42 % шамота и 13 % перлита (по объему 66 %); воздушная усадка 12–14 %, общая усадка 40–42 %. В качестве воздухововлекающих веществ применяют растворы абиетата натрия из расчета 4–5 см³ и клееканифольной эмульсии из расчета 9–11 см³ на 1 л сухих компонентов. В качестве стабилизатора применяют раствор мочевино-формальдегидной смолы МФ-17 из расчета 6,0–7,5 см³ на 1 л сухих компонентов или квасцы.

По свойствам легковесные перлитошамотные изделия полностью отвечают требованиям стандарта к изделиям ШЛ-0,4; кажущаяся плотность их менее 0,4 г/см³, предел прочности при сжатии 1,0–1,4 МПа, теплопроводность при 600 °С на горячей стороне 0,17–0,19 Вт/(м·К), температура начала деформации под нагрузкой 0,04 МПа 1120–1140 °С, 4 %-го сжатия 1160–1190 °С, огнеупорность 1680–1690 °С. Изделия имеют однородную мелкопористую структуру без трещин и пустот. Недостатком применения перлита являются некоторое снижение огнеупорности шамотных масс и большая общая усадка изделий. Эти недостатки устраняются при введении перлита в дистен-силлиманитовые массы. При нагревании объем дистена увеличивается на 17–18 %; силлиманита на 7–8 %. Увеличение объема дистена и силлиманита оказывает благоприятное компенсационное влияние при производстве легковесных изделий с перлитом, снижая общую усадку. В табл. 4.5 приведена характеристика различных легковесных изделий с перлитом.

Таблица 4.5. **Характеристика легковесных изделий с перлитом**

Показатели	ПСШЛ-0,4*[1]	МПСЛ-0,4*[2]
Содержание, %:		
Al_2O_3, не менее	40	54
Fe_2O_3, не более	1	0,9
Огнеупорность, °С, не ниже	1710	1770
Кажущаяся плотность, г/см^3, не более	0,4	0,4
Дополнительная усадка не более 1 % при температуре, °С	1200	1300
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	1,2	1,5
Теплопроводность при 600 °С на горячей стороне, Вт/(м·К), не более	0,23	0,23

*[1] Перлитсиллиманитшамотные легковесные.

*[2] Муллитокремнеземистые перлитсиллиманитовые легковесные изделия

4.3.3 Производство легковесных теплоизоляционных материалов на основе аморфного кремнезема

К аморфному кремнеземистому сырью относится ряд природных материалов: диатомит, спонголит, опока, трепел и др. Наибольшее промышленное использование получили диатомиты. Диатомиты – осадочная порода, сложенная мельчайшими опаловыми створками диатомитовых водорослей – диатомей. Кажущаяся плотность диатомитовой породы составляет от 250 до 600 кг/м^3. Кроме аморфного кремнезема в них в качестве примесей присутствуют глинистые материалы, содержание которых колеблется от 20 до 40 %, а также полуторные щелочные и щелочноземельные оксиды; в небольших количествах присутствуют другие примеси (сернистые и фосфатные соединения и др.). Химический состав диатомитов в чистом виде может быть выражен формулой $SiO_2 \cdot nH_2O$. Небольшие размеры створок диатомей и фрактальный характер их структуры с размером отдельных частей около 100 нм создают специфическую микропористую структуру материала, имеющую трехмерный кремнеземистый каркас.

Химический состав наиболее чистых диатомитов Инзенского месторождения (Ульяновская обл.), мас. %: SiO_2 74,80–88,15, (Al_2O_3 + + TiO_2) 3,34–9,75, (Fe_2O_3 + FeO) 2,37–5,26, CaO 0,47–0,85, MgO 0,61–1,71, K_2O 0,96, Na_2O 0,74, $\Delta m_{прк}$ 2,73–5,88 %. На базе этих доломитов работает диатомовый комбинат, являющийся одним из крупнейших производителей теплоизоляционных материалов в России.

Теплофизические свойства теплоизоляционных материалов, в том числе и на основе диатомита, зависят от пористости, и для изготовления таких изделий необходимо правильно подобрать зерновой и вещественный составы шихты и способ изготовления. Многолетний опыт производства диатомитовых изделий в ООО «Диатомовый комбинат» (Ульяновская обл.) позволил оптимизировать технологию производства изделий на базе Инзенского месторождения диатомитового сырья. Схема производства показана на рис. 4.3.

Как следует из рис. 4.3, производство диатомитовых изделий основано на двух способах получения пористой структуры материала: выгорающих добавок и пенометоде, сочетание которых позволяет производить более качественные изделия и главное – стабилизировать их свойства. Для производства диатомитовых изделий используют природный диатомит, опилки, воду и пенообразователи (клей и кани-

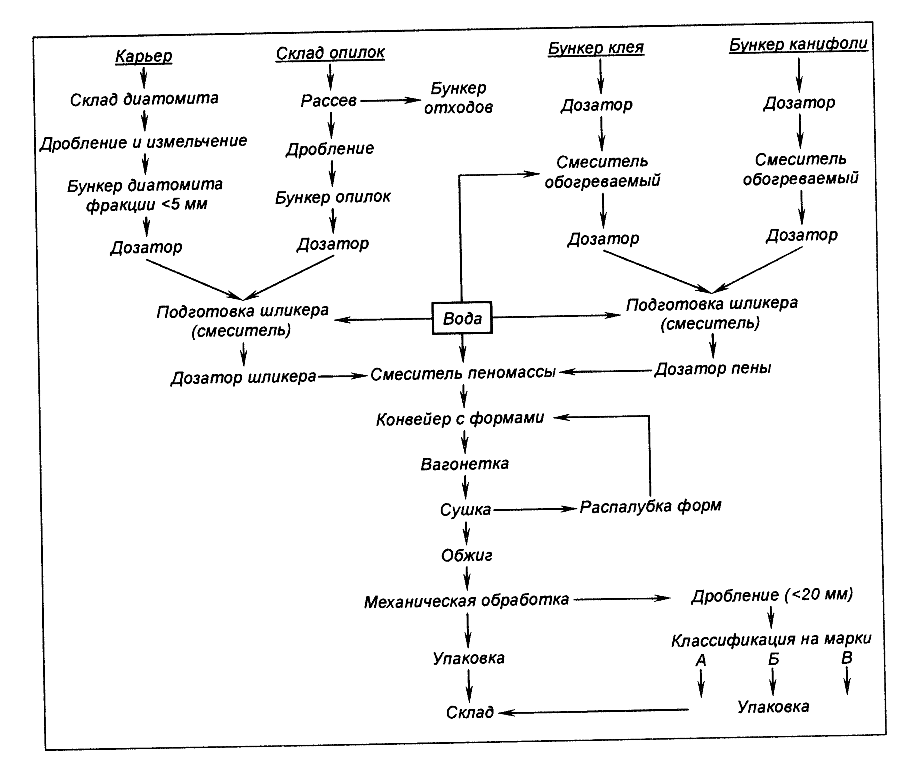


Рис. 4.3. Схема производства пенодиатомитовых теплоизоляционных материалов с выгорающими добавками

фоль). Диатомитовое сырье при поступлении на предприятие подвергают дроблению и измельчению до крупности зерен не более 5 мм. Древесные опилки после удаления крупных включений древесины измельчают до размера не более 5 мм.

Подготовку диатомитового шликера производят в вертикально-лопастном смесителе, в который подают измельченный диатомит (33–34 %), опилки (3 %) и воду. Гомогенизацию шликера производят регулированием длительности смешения. Кажущаяся плотность диатомитового шликера должна составлять 1,28–1,33 г/см^3, а его консистенция иметь величину погружения стандартного конуса на 10–12 см при температуре 25 °С. Для производства пены используют клееканифольный пенообразователь. С этой целью куски клея не более 30 мм загружают в обогреваемый смеситель и заливают водой в пропорции 1:1 (по массе). Смешение производится до полного растворения клея. Канифольное мыло получают путем растворения канифоли фракции мельче 5 мм в щелочном растворе NaOH (166 г на 1 л воды) при непрерывном кипячении. Соотношение канифоли и едкого натра равно 1:1 (канифоль – по массе, раствор едкого натра – по объему). Дозируют клеевой раствор и канифольное мыло в пропорции 1:0,7 (по массе) и тщательно перемешивают в смесителе. Полученный клееканифольный пенообразователь перед употреблением разбавляют водой с температурой около 50 °С в пропорции 1:5 (по объему). На 1 м^3 пеномассы расходуется: 0,15–0,2 кг клея, 0,1–0,14 кг канифоли и 0,018–0,024 кг едкого натра. Пенодиатомитовую массу приготавливают путем непрерывного смешения диатомитового шликера и клееканифольной пены. Для получения однородной и устойчивой во времени пенодиатомитовой массы необходимо иметь шликер плотностью примерно 1,3 г/см^3.

Формуют изделия путем заливки пенодиатомитовой массы в металлические формы, на внутреннюю поверхность которых предварительно наносится смазка. Изделия сушат до остаточной влажности 10–12 % в туннельных противоточных сушилах. Очень высокая влажность пеномассы, достигающая 200–250 %, обусловливает значительные усадочные деформации при сушке изделий. Поэтому формы изготавливают с учетом воздушной усадки изделий, равной 6–8 % (по длине и ширине) и 11–13 % (по высоте), в зависимости от кажущейся плотности. Продолжительность сушки составляет примерно 48 ч. Режим сушки должен быть мягкий, предусматривающий предварительный прогрев изделия и формы до 45–50 °С и затем постепенный подъем температуры. Максимальная температура сушки 110 °С. После сушки формы с изделиями подвергают распалубке и укладке на печные вагонетки с последующей подачей их в туннельную печь на обжиг. Обжигают изделия при температуре термообработки изделий,

получаемых способом выгорающих добавок, т. е. в интервале 800–850°С, по следующему режиму: подъем температуры до 800–850 °С 12 ч; выдержка при максимальной температуре 1 ч; охлаждение до 100 °С 12 ч; общая длительность обжига 25 ч. Размерная обработка обожженных диатомитовых изделий осуществляется на автоматической линии, на которой с помощью отрезных кругов заготовке придают нужные размеры. После обработки геометрически правильные изделия транспортируют на участок упаковки в термоусадочную пленку с последующей укладкой пачек в специальный пакет.

Свойства готовых изделий приведены в табл.4.6. Пенодиатомитовые изделия имеют теплопроводность в 1,6 раза меньше, чем шамотные легковесные изделия, при примерно одинаковых остальных характеристиках до температуры их эксплуатации 900 °С. Некондиционные изделия и отходы от обработки (резки) подают на переработку в крошку. Техническая характеристика пенодиатомитовой крошки приведена в табл. 4.7.

***Таблица 4.6.* Свойства пенодиатомитовых (ООО «Диатомовый комбинат») и легковесных шамотных изделий**

Показатели	КПД-400-И	ШЛ-0,4
Кажущаяся плотность, г/см^3	0,4	0,4
Предельная температура эксплуатации, °С	900	1150
Предел прочности при сжатии, МПа, более	1,1	1,0
Усадка при предельной температуре эксплуатации, %, менее	2,0	1,0
Теплопроводность, Вт/(м·K), при температуре,°С:		
250	0,1	–
350	0,14	0,2
600	0,15	0,25

***Таблица 4.7.* Характеристика пенодиатомитовой крошки марок А, Б и В производства ООО «Диатомовый комбинат»**

Показатели	А	Б	В
Фракция, мм, мельче	0,2	2,0	20,0
Кажущаяся плотность, г/см^3		0,4	
Максимальная температура применения, °С		900	
Теплопроводность, Вт/(м·K), при температуре, °С:			
25	0,111	0,105	0,100
300	0,175	0,167	0,160

4.4. Производство корундовых легковесных изделий

4.4.1. Метод литья

Сырьем служит технический глинозем Al_2O_3 (95 %), который размалывают в трубной мельнице до получения порошка с содержанием не более 1 % фракции крупнее 0,06 мм и не менее 35 % фракции мельче 1 мкм. Вторым компонентом является мел $CaCO_3$ (5 %). Из мела в пропеллерной мешалке готовят меловое молоко плотностью 1,25–1,30 г/см³, которое в другой пропеллерной мешалке смешивают с водным раствором ЛСТ. Плотность раствора мелового молока и ЛСТ 1,045–1,050 г/см³. Третьим компонентом служат опилки (15–20 % сверх 100 %), измельченные до размера менее 3 мм. Массу готовят в горизонтальной мешалке периодического действия.

Сначала опилки смачивают меловым молоком, затем подают технический глинозем, перемешивают 12–15 мин; влажность массы 31–35 %. Изделия формуют методом литья в металлические формы. Сначала изделия сушат в формах до остаточной влажности 15 %, затем вынимают из форм, перекладывают на печные вагонетки «на ребро» в 5 рядов по высоте. Вагонетки с сырцом сначала поступают в туннельное сушило, а затем без перекладки в туннельную печь на обжиг при 1480–1540 °C в течение 80–100 ч. После обжига изделия обрезают до заданных размеров на трехпозиционных резательных станках. Свойства изделий: кажущаяся плотность 1,13–1,26 г/см³, открытая пористость 66–69 %, предел прочности при сжатии 3,8–4,2 МПа, дополнительная усадка при 1500 °C и выдержке 2 ч 0,4–0,6 %, теплопроводность 0,51 Вт/(м·К) при 800 °C на горячей стороне и 0,67 Вт/(м·К) при 1200 °C, термостойкость 7–8 теплосмен (1300 °C – воздух).

Структура корундовых легковесных изделий однородная и состоит из изометричных зерен корунда размерами 3–5 мкм (75–80 %) и тонкопризматических кристаллов гексаалюмината кальция $CaO{\cdot}6Al_2O_3$ (20–25 %).

4.4.2. Метод выгорающих добавок

Такие выгорающие добавки, как уголь, кокс, древесные опилки, лигнин, позволяют получить открытую пористость до 60 %. Чтобы получить корундовые легковесные изделия кажущейся плотностью менее 1 г/см³, их открытая пористость должна составлять не менее 80 %.

Для получения корундовых легковесных изделий методом выгорающих добавок в качестве выгорающей добавки рекомендуется пенополистирол, представляющий собой сыпучий материал насыпной массой 20–50 г/л. При его выгорании образуются сферические поры, зольность полистирола 0,01 %. Полистирол обладает упругими свойствами, поэтому изделия следует формовать методом вибрации (частота 50 Гц, амплитуда 0,6 мм, давление пригруза 50 кПа, влажность массы 28 %). Схема производства показана на рис. 4.4.

Свойства корундовых легковесных изделий с добавкой полистирола приведены ниже:

Кажущаяся плотность, г/см³	0,78–1,0
Теплопроводность при температуре горячей поверхности 600 °C, Вт/(м·К)	0,64
Дополнительная усадка при 1600 °C и выдержке 2 ч, %	0,6
Температура начала деформации под нагрузкой 0,1 МПа, °C	1430
Предел прочности при сжатии, МПа	4,0–9,6

Легковесные огнеупоры из других высокоогнеупорных оксидов получают по такой же технологической схеме (см. рис. 4.4); при этом,

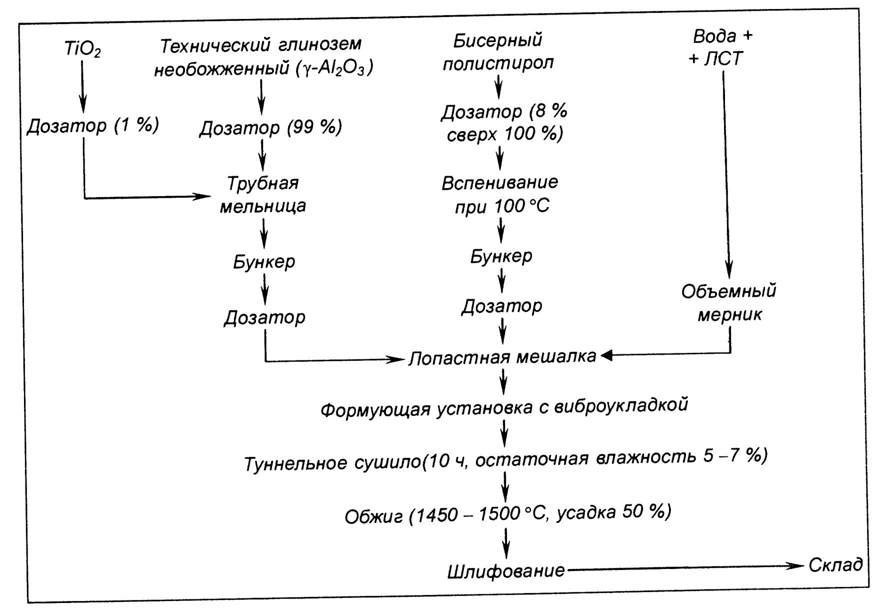


Рис. 4.4. Технологическая схема производства корундовых легковесных огнеупоров методом выгорающих добавок

однако, необходимо учитывать свойства каждого оксида. Например, при изготовлении изделий из ZrO_2 следует принимать во внимание его полиморфизм и высокую плотность (5,6 г/см^3), из MgO – его способность к гидратации, что особенно важно при изготовлении шликеров и т. д. Некоторые свойства легковесных огнеупоров на основе ZrO_2 приведены в табл. 4.8 и 4.9.

Таблица 4.8. **Свойства пористых огнеупоров на основе ZrO_2**

Показатели	Огнеупоры, полученные методом		
	выгорающих добавок	пенометодом	газового вспучивания
Общая пористость, %	50–60	55–85	64–66
Предел прочности при сжатии, МПа	7,8–42	1,6–39,0	11,5–12,0
Теплопроводность при 1200 °С, Вт/(м·К)	0,70–0,84	0,29–0,74	0,58–0,60
Температура разрушения под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1250–1420	1300–1570	1320

Таблица 4.9. **Зависимость теплопроводности пенолегковесных изделий из ZrO_2 от температуры и их кажущейся плотности**

Показатели	Изделия кажущейся плотностью, г/см^3			
	5,6	4,0	2,6	2,0
Истинная пористость, %	0	28	53	64
Теплопровдность, Вт/(м·К), при температуре °С:				
300	2,00	1,30	0,67	0,47
500	2,09	1,36	0,70	0,50
800	2,20	1,44	0,74	0,51

4.5. Производство полых микросфер

В последнее время находят применение полые микросферы. Они называются также микробаллонами, «пузырьками», «ячейками» и т. д. и представляют собой дисперсные, обычно сыпучие порошки, состоящие из тонкостенных замкнутых газонаполненных оболочек толщиной несколько микрон. Полые микросферы служат заполнителем различных композиционных материалов, используются как исходное сырье для изготовления различных изделий (фильтров, пористых легковесных изделий и др.), а также самостоятельно в качестве засыпной теплоизоляции высокотемпературных агрегатов.

Известные способы сфероидизации тугоплавких оксидов подразделяют на две группы: сфероидизация вещества, находящегося в расплавленном состоянии, и сфероидизация вещества, находящегося в твердом состоянии. В первом случае расплав распыляют с применением вращающегося барабана или струи воды или газа. Во втором случае исходное вещество плавят с применением низкотемпературной плазмы, а распыление организуется или плазменной струей, или центробежными силами при вращении прутка из распыляемого материала. Общими процессами для всех способов сфероидизации являются плавление вещества, формирование капель и их затвердевание. Под действием сил поверхностного натяжения капли принимают форму, близкую к сферической, которая фиксируется при быстром охлаждении. Наиболее производительными являются способы сфероидизации из расплава. Сфероидизация с использованием плазмы позволяет получать более чистые и правильной формы микросферы диаметром до 500 мкм с толщиной оболочки 2–4 мкм.

Микросферы из оксида алюминия получают путем плавления глинозема в дуговых печах. Для снижения вязкости расплава поддерживают температуру примерно 2200 °С путем изменения высоты угольных электродов по отношению к зеркалу ванны. Струю расплавленного глинозема раздувают смесью водяного пара и сжатого воздуха; при этом расплав дробится на капли, которые оседают в камере, с последующим их рассевом на отдельные фракции.

Выход и качество микросфер зависят от ряда технологических факторов: состава и скорости подачи паровоздушной смеси, температуры расплава и т. д. На сфероидизацию и раздув влияют добавляемые в расплав оксиды SiO_2, TiO_2, MgO, Cr_2O_3, ZrO_2 и др. Например, совместное введение в расплав оксидов $SiO_2 + TiO_2$ в небольшом количестве (4 %) увеличивает выход микросфер от 32 до 90 %, введение MgO – до 50 %, ZrO_2 – до 54 %. При получении микросфер с помощью низкотемпературной плазмы шихты контролируемого гранулометрического состава пропускают через плазменный разряд, горящий на азоте или смеси его с аргоном. Для получения плазменного разряда используют дуговые или индукционные плазмотроны.

Механизм образования микросфер включает ряд плазмохимических высокотемпературных реакций. В зоне плазменного разряда частицы Al_2O_3 расплавляются, принимают форму сфер и реагируют с атомарным азотом с образованием нитридов алюминия. Основное

преимущество плазмохимического способа получения полых микросфер заключается в возможности получения необходимого зернового состава.

На формирование и структуру микросфер из Al_2O_3 влияет содержание SiO_2 в шихте и особенно на структуру стенок сфер и характер пористости. Структуру стенок микросфер оценивают плавучестью, которую определяют путем выдержки сфер в кипящей воде в течение 2 ч и выражают в процентах. Толщина стенок микросфер составляет 2–4 мкм.

Используя глиноземистые полые сферы, получают огнеупоры с пористой структурой и низкой усадкой в обжиге. Кажущаяся плотность микросфер составляет 0,6–0,9 г/см^3, диаметр – от 100 до 8000 мкм. Изделия, полученные с использованием глиноземных микросфер, содержащих 96,0% Al_2O_3; 4,0 % SiO_2 и 0,5 % MgO (сверх 100 %), имеют кажущуюся плотность 1,1 г/см^3, открытую пористость 65–75 % теплопроводность 0,54 Вт/(м·К).

Микросферы из диоксида циркония получают, раздувая расплав ZrO_2, стабилизированный 5–6 % CaO, или путем сфероидизации электроплавленого стабилизированного порошка диоксида циркония в высокочастотных плазменных установках. Появление полости в центре микросфер объясняют усадочными явлениями при кристаллизации и выделением газов, растворенных в расплаве, а так как кристаллизация начинается с поверхности, то газ постепенно концентрируется в центре сферы и приводит к частичному ее расширению. Размеры микросфер составляют от 20 до 120 мкм.

Изделия из микросфер диоксида циркония формуют методами виброукладки, шликерного литья, полусухого прессования и др. В качестве связки применяют водные растворы солей циркония, кальция или иттрия, обладающие вяжущими свойствами.

Углеродные микросферы получают путем распылительной сушки при 170–200 °С жидкой фенольной смолы, которую предварительно смешивают со вспенивателем. Полученные микросферы подвергают карбонизации в инертной атмосфере при тщательном температурном контроле. Основными отличительными свойствами полых углеродных микросфер являются очень малая плотность и высокая термостойкость в неокислительной среде. Например, карбонизированные микросферы, полученные распылением фенольной смолы, имеют диаметр 50–150 мкм и кажущуюся плотность 0,12–0,14 г/см^3, при распылении эмульсии пека эти показатели составляют соответственно 5–400 мкм и 0,05–0,20 г/см^3.

4.6. Волокнистые материалы

Материалы, состоящие из волокон или содержащие волокна, могут иметь кажущуюся плотность значительно более низкую, чем плотность массивного материала. Это свойство волокнистых материалов используют для сверхтеплоизоляционных огнеупоров. Применение таких материалов в технике не только способствует уменьшению потерь тепла, но и эффективно решает задачу снижения материалоемкости.

Волокнистые материалы по длине волокна подразделяются на длинноволокнистые с непрерывным волокном и штапельные с коротким волокном, по кристаллическому состоянию – на стекловолокнистые, кристалловолокнистые (называемые также «усами», или «вискерсами») и микростеклокристаллические. Большой класс составляют материалы из волокон и матрицы (массивного вещества), называемые композитами. В настоящее время волокнистые материалы и композиты применяют почти во всех отраслях техники (конструкционные материалы, высокотемпературные сверхтеплоизоляторы, полупроводящие волокна, волокна с высокой и низкой диэлектрической проницаемостью, волокна с измененной геометрией – полой капиллярной структурой, стекло-, боро- и углепластики, оптические волокна и т. п.). Свойства некоторых неорганических волокон приведены в табл. 4.10.

Таблица 4.10. **Свойства неорганических волокон**

Характеристика	Волокно					
	борное на вольфрамовой подложке	ZrO_2	Al_2O_3	BN	SiC на вольфрамовой подложке	B_4C
Кажущаяся плотность, г/см^3	2,60	4,84	3,15	1,84	4,09	2,36
Температура плавления (разложения), °С	2050	2650	2050	2980	2690	2450
Предел прочности при растяжении, МПа	2500–3500	2100	2100	350–1400	550–2100	1800–2350
Диаметр элементарной нити, мкм	95–105	2,54–7,62	Нет данных	5,15	Нет данных	
Модуль Юнга, 10^2, МПа	39–41	35–43	42–52	2,8–8,4	85–95	80–100

Волокнистые теплоизоляционные материалы (асбест, шлаковата, минеральная силикатная шерсть, стекловолокно и большое разнообразие теплоизоляционных изделий на их основе) играют важную роль в промышленности, но всегда имеют ограниченное применение – до температур не выше 800 °С. Волокна на основе бинарной системы глинозем–кремнезем длительно работают при 1260 °С, а с добавками оксидов хрома – при 1400–1500 °С.

Вид волокон обусловливает методы их получения. Непрерывные волокна прямолинейны, штапельные – изогнуты. Имеются различия и во взаимном расположении волокон в пространстве. Непрерывные волокна, как правило, собираются в пучки по несколько сотен волокон, расположенных параллельно и образующих нити. Штапельные волокна образуют на сетчатом конвейере рыхлый слой (ковер) заданной толщины.

4.6.1. Производство каолиновой ваты и изделий на ее основе

Каолиновая вата относится к огнеупорным материалам, поскольку ее производят из натуральных огнеупорных глин и каолинов или из синтетических смесей каолинового и высокоглиноземистого составов. Нормальный химический состав каолинового волокна, %: Al_2O_3 43–54, SiO_2 43–54, Fe_2O_3 0,6–1,8, TiO_2 0,1–3,5, CaO 0,1–1,0, ($K_2O + Na_2O$) 0,2–2,0, B_2O_3 0,08–1,20.

Алюмосиликатные волокна системы Al_2O_3–SiO_2 имеют высокие температуры плавления (1900–1960 °С). Пологий ход кривой ликвидуса обусловливает быстрое нарастание количества жидкой фазы при нагревании смесей, содержащих от 5,5 (эвтектика при 1585°С) до 72 % Al_2O_3 (состав муллита), поэтому выше 1600°С у составов с указанным количеством Al_2O_3 содержание жидкой фазы в системе будет быстро нарастать.

Способность расплавов к волокнообразованию определяется в первую очередь такими свойствами, как вязкость η и поверхностное натяжение σ. Поверхностное натяжение расплава системы Al_2O_3–SiO_2 зависит от соотношения Al_2O_3 и SiO_2 и в определенных интервалах температур оценивается зависимостями, приведенными в табл. 4.11.

Поверхностное натяжение чистого SiO_2 при 2273 К составляет (0,305±0,07) Н/м.

Способность расплавов к волокнообразованию в ряде случаев характеризуют отношением вязкости расплава при формировании волокна η к поверхностному натяжению σ. Для некоторых расплавов это отношение приведено в табл. 4.12.

Таблица 4.11. **Уравнения для расчета поверхностного натяжения расплавов с различным соотношением Al_2O_3 и SiO_2 при различных температурах**

Содержание, %		Уравнение σ = *f*(*T*), мДж/м²	Интервал температур, К
Al_2O_3	SiO_2		
20	80	σ = 475 + 0,085(*T* – 2225)	2225–2575
28	72	σ = 440 + 0,070(*T* – 2185)	2185–2575
50	50	σ = 415 + 0,025(*T* – 2075)	2075–2575
70	30	σ = 410 + 0,020(*T* – 2045)	2045–2575
80	20	σ = 405	2150–2575

Таблица 4.12. **Отношение η/σ для некоторых расплавов**

Расплав	η, Па·с	σ, Н/м	η/σ, Па·с·м/Н
Кварцевого стекла	1000	0,305	3000
Алюмосиликатный	2	0,420	5
Алюмосиликатного стекла (марки Б)	100	0,300	333
Корундовый	0,02	0,405	0,05

Существует критическое отношение η/σ, при котором волокнообразование прекращается, и происходит капельный распад струи расплава. Например, для минеральных волокон отношение η/σ должно быть не менее 0,01. Из практики известно, что при раздуве корундового расплава волокна не получаются. Получение кварцевой ваты из расплава также затруднительно, так как вязкость расплава SiO_2 при 2000 °С равна $5 \cdot 10^3$ Па·с. Перегрев до температуры выше 2000 °С практически нецелесообразен, поскольку при этой температуре в дуговой печи происходят восстановление и улетучивание SiO_2. Минимальный диаметр нитей (волокон) d_{min}, который может быть получен при раздуве расплава, определяется из уравнения

$$d_{min} \geq \frac{d_0}{2{,}5 \cdot 10^6 (0{,}15 \cdot 10^{-3} + d_0)\sqrt{\sigma}}, \qquad (4.2)$$

т. е. минимальный диаметр образующихся волокон зависит от диаметра струи d_0 и поверхностного натяжения расплава σ. Например, минимальный диаметр волокон, который можно получить из алюмосиликатного расплава, имеющего поверхностное натяжение σ = 0,420 Н/м

при раздуве струи диаметром $d_0 = 10 \cdot 10^{-3}$ м по уравнению (4.2), будет равен

$$d_{\min} = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{2{,}5 \cdot 10^{6}(0{,}15 \cdot 10^{-3} + 10 \cdot 10^{-3})\sqrt{0{,}420}} = 0{,}6 \text{ мкм}. \quad (4.3)$$

С уменьшением вязкости расплава толщина волокон уменьшается, а содержание неволокнистых включений возрастает.

Каолиновые волокна относятся к штапельным и представляют собой затвердевшее высокотемпературное стекло. При нагревании каолинового волокна выше некоторой температуры и в широком интервале температур в течение длительного времени происходит расстекловывание, т. е. кристаллизация. При этом волокна теряют гибкость, эластичность и прочность. Для волокон с содержанием глинозема от 43 до 54 % температура длительного применения составляет 1260 °С и температура плавления около 1780 °С. Повышение содержания глинозема в пределах 43–55 % несущественно влияет на температуру и скорость расстекловывания. Однако повышение содержания глинозема до 60 % обусловливает меньшую степень расстекловывания, чем у волокон с меньшим содержанием глинозема.

По Тамману, любой расплав может быть получен в виде стекла, однако не для всех веществ удается осуществить процесс стеклообразования ввиду высоких скоростей охлаждения. Процесс стеклообразования для различных оксидов принято оценивать критерием A, рассчитываемым по формуле

$$A = Z^2 \frac{(V_п)^{4/3}}{V_к}, \quad (4.4)$$

где Z – валентность; $V_п$ – суммарный объем пустот; $V_к$ – суммарный объем катионов.

Ниже приведены все оксиды, условно разделенные по величине A на три группы:

I группа		*II группа*		*III группа*	
Na_2O	5,8	Al_2O_3	139	SiO_2	4580
K_2O	2,3	TiO_2	252	Y_2O_5	1175
MgO	37	ZrO_2	163	As_2O_5	3516
CaO	17	BeO	187	Bi_2O_5	2360
BaO	12	PbO_2	258	P_2O_5	15730
SrO	18	Nb_2O_5	805	B_2O_3	31500
ZnO	52				

Добавка оксидов хрома в количестве 2–5 % повышает вязкость стекла, что задерживает процесс кристаллизации и как следствие повышает температуру длительного применения каолиновой ваты до 1450 °С. Добавки около 3 % диоксида циркония способствуют получению более длинного волокна. Применяют также различные модифицирующие добавки: Na_2O, B_2O_3, Fe_2O_3, MgO, TiO_2, MnO_2. Схема производства каолиновой ваты показана на рис. 4.5.

Исходным сырьем служит смесь технического глинозема (99 % Al_2O_3) и кварцевого песка (>97,5 % SiO_2) при массовом отношении 1:1. При использовании природного сырья (обогащенного каолина, гидраргиллитов и т. п.) его предварительно обжигают на шамот и дробят до зерен размерами менее 3 мм. Модифицирующие добавки применяют в тонкоизмельченном виде.

Шихту плавят в 5-электродной руднотермической печи СКБ-6098 или РКЗ-2,5-И-К-1 (рис. 4.6); питание печи осуществляется от трансформатора трехфазного тока мощностью 2000 кВ·А. Кожух печи кессонирован, в результате чего на футеровке из каолиновой ваты образуется гарнисаж. Производительность печи по проекту 1 тыс. т/год, фактически до 1,5 тыс. т/год.

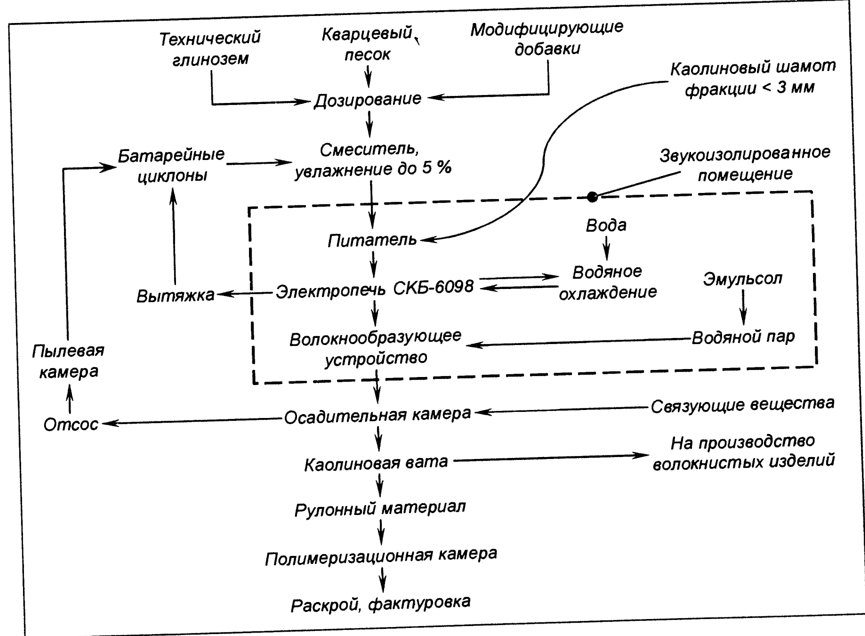


Рис. 4.5. Схема производства каолиновой ваты

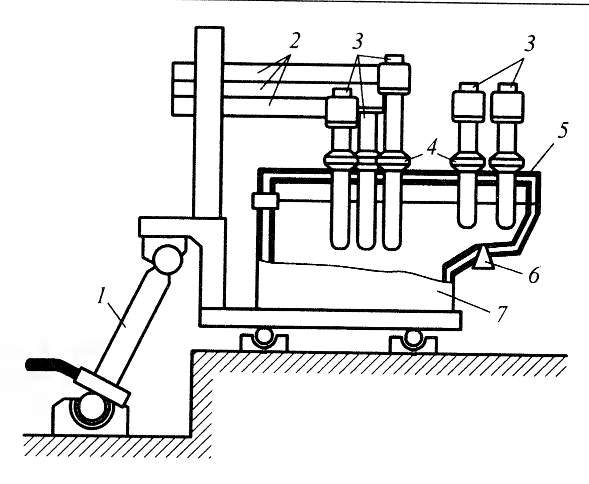


Рис. 4.6. Схема печи СКБ-6098:

1 – гидропривод наклона печи; *2* – механизм подъема электродов; *3* – графитированные электроды (5 шт.) диаметром 150 мм; *4* – уплотнение электродов; *5* – водоохлаждаемый свод; *6* – выпускное водоохлаждаемое отверстие; *7* – водоохлаждаемый цилиндрический корпус с внутренним диаметром 2000 мм (зона плавления)

Дуговые печи имеют две зоны. В первой зоне расположены три электрода; в ней при 2000–2200 °С происходит плавление. Во второй зоне (зоне выработки) расположены два электрода (печь СКБ-6098) и три электрода (печь РКЗ-2,5-И-К-1); в этой зоне происходит гомогенизация расплава, который при выходе из печи должен иметь вязкость около 1 Па·с. Расплав с температурой 1860–1960 °С выпускается через водоохлаждаемую выпускную втулку с отверстием диаметром 7–9 мм со скоростью 3,5–4,3 кг/мин. При проектировании печей особое внимание уделяется конструкции выпускного устройства расплава, так как оно эксплуатируется при высоких температурах, а выход его из строя приводит к остановке печи. Для обеспечения постоянства расхода печь может наклоняться на 15° вперед и на 5° в обратную сторону. Струя расплава, вытекая из печи, расщепляется в специальном волокнообразующем устройстве («сопло Лаваля») на отдельные штапельные волокна струей острого перегретого пара с температурой 180–190 °С под давлением 637–735 кПа и увлекается этой струей в камеру волокнообразования. Для улучшения структуры волокна, гладкости поверхности стеклонитей в перегретый пар вводят поверхностно-активное вещество – эмульсол. По ГОСТ 1975 эмульсол марки Э-2 (Б) представляет собой смесь, состоящую из 7–10 % масляных асидолов с кислотным числом не более 210 мг КОН на 1 г масляных щелочных отходов; 0,75–1,00 % едкого натра; до 2 % этилового спирта или этиленгликоля; (75±5) % масел (индустриальное или дистилляты с кинематической вязкостью при 50 °С 17–23 мм²/с). Перед подачей эмульсия подогревается паром до 60–70 °С и насосом под давлением 7–12 МПа подается в количестве 20–30 г/мин в форсунку высокого давления, вставленную в паровую трубу.

При плавке сырья, содержащего оксиды железа (например, при плавке обогащенного каолина), в расплаве образуется ферросилиций, не смешивающийся с каолиновым расплавом и скапливающийся на дне зоны плавления. Его периодически удаляют для устранения замыкания электродов. В волокнообразующем устройстве пар выходит со сверхзвуковой скоростью (600–700 м/с), что создает резкий шум. Уровень звукового давления на площадке печи составляет 110–120 дБ при максимально допустимой санитарной норме 80 дБ. Поэтому печь с волокнообразующим устройством отделяется от других помещений звуконепроницаемыми стенами и оборудуется дистанционным автоматическим управлением.

После волокнообразующего устройства расплав совместно с паром с большой скоростью (~ 300 м/с) поступает в диффузор камеры волокноосаждения с сетчатым конвейером (рис. 4.7). Камера имеет размеры 16500×2150×3630 мм и теплоизолирована. Сетчатый конвейер снабжен сеткой с размерами ячейки 3,6×11 мм.

В камере осаждения скорость струи резко уменьшается, волокна осаждаются на движущийся сетчатый конвейер, который является днищем камеры. Осаждению способствует отсос воздуха сквозь сетку конвейера. Скорость конвейера может регулироваться, что позволяет получать слой ваты требуемой толщины.

Каолиновая вата. В непрерывном потоке может быть получено несколько видов волокнистых материалов. Выходящий из камеры осаждения пухлый слой состоит из массы слабоориентированных волокон с нераспущенными частицами – «корольками». Этот материал называют каолиновой ватой. Удельный расход материалов и энергоресурсов на получение 1 т ваты приведен ниже:

Материалы		*Энергоресурсы*	
Технический глинозем, т	0,66	Электроэнергия, кВт·ч	6255
Кварцевый песок, т	0,62	Вода, м³	67
Эмульсол, кг	3	Пар, т	5
Электроды, кг	120	Сжатый воздух, м³	1,5

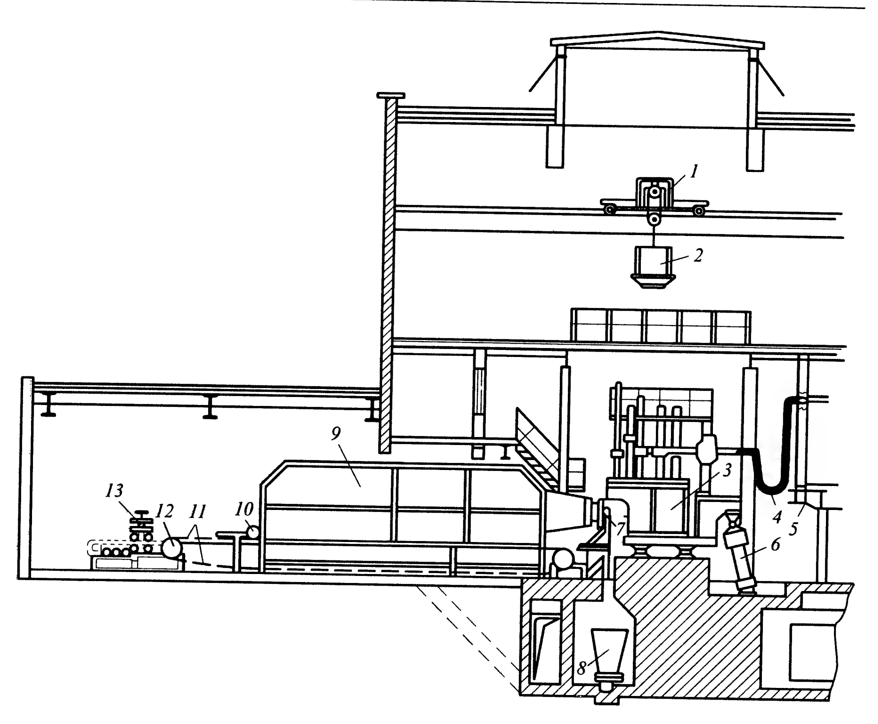


Рис. 4.7. Технологическая схема получения огнеупорного волокна:

1 – кран-балка; *2* – кабели; *3* – дуговая печь; *4* – токоподводы; *5* – силовой трансформатор печи; *6* – гидропривод наклона печи; *7* – волокнообразующее устройство; *8* – емкость с водой; *9* – камера волокноосаждения; *10* – прижимной ролик; *11* – сетчатый конвейер; *12* – ковер из ваты; *13* – резательное устройство

Рулонный материал. Если слой каолиновой ваты на выходе из камеры уплотняется валками до заданной кажущейся плотности и бока краев ковра ваты обрезаются специальным механизмом, то такой продукт называют рулонным материалом. Выпускают сухой рулон и влажный; в последнем случае вату смачивают термореактивными органическими полимерами. Влажный рулон легко принимает необходимый профиль футеровки печей. При разогреве благодаря твердению полимеров футеровка из рулонного материала приобретает прочность камня. Термореактивные полимеры подают как на ковер ваты, так и вместе с паром и эмульсолом в волокнообразующее устройство. По выходе из осадительной камеры материал с помощью механического приспособления свертывается в рулон определенной

массы и упаковывается в картонную коробку (сухой рулон) или в полиэтиленовый герметичный мешок (влажный).

При производстве войлока в процессе раздува струи алюмосиликатного расплава в энергоноситель вводят кремнийорганическую жидкость – полиэтилсилоксан (ПЭС-5 по ГОСТ 13004) или модификатор 113-63 в количестве 0,05–0,08 кг на 1 кг волокна под давлением 2 МПа. Кремнийорганическое соединение в процессе раздува расплава равномерно распределяется по поверхности волокон, дополнительно способствует улучшению процесса волокнообразования и снижению содержания неволокнистых включений. Кремнийорганические жидкости устойчивы к термоокислительной деструкции до 265 °С, а при недостатке кислорода – до 420 °С. Паровоздушная смесь, содержащая кремнийорганические добавки, способствует улучшению процесса волокнообразования и повышает механическую прочность ковра волокнистого материала. Получаемый таким образом продукт называют войлоком. Некоторые характеристики теплоизоляционного войлока приведены ниже:

Кажущаяся плотность (по обмеру), кг/м³	76–120
Влажность, %, не более	0,8
Потери массы при прокаливании, %, не более	1–2
Содержание неволокнистых включений размерами 0,5 мм и выше, %	0,40–0,45
Средний диаметр волокон, мкм	2
Максимальная длина волокна, мм	230
Температура длительной эксплуатации, °С	До 1150

По сравнению с выпускаемыми волокнистыми материалами типа ВГР-130 войлок характеризуется меньшим содержанием неволокнистых включений (3 и 0,45 % соответственно) и повышенной механической прочностью ковра (предел прочности при растяжении составляет 12 и 62 г/см² соответственно). Отличительной особенностью войлока, полученного по изложенной технологии, является возможность изготавливать непосредственно из него различные изделия без применения гидроспособа. Методом термической обработки при определенных давлениях и выдержке из войлока получают полужесткий войлок, картоноподобный материал, бумагу, трубы, тигли, колпаки, плиты, скорлупы и другие профили.

Известно, что наименьшей теплопроводностью обладают вакуум и воздух, для которых теплопроводность в неподвижном состоянии при 20 °С составляет 0,0255 Вт/(м·K). В природе нет материалов с более низкой теплопроводностью. Наименьшая теплопроводность волокнистых материалов и изделий в интервале 100–600 °С равна 0,11 Вт/(м·K),

у которых кажущаяся плотность находится в интервале от 50 до 200 кг/м³. При кажущейся плотности изделий 50 кг/м³ их теплопроводность при 600°С равна 0,232 Вт/(м·К); у изделий кажущейся плотностью от 200 до 400 кг/м³ находится примерно на одном уровне. С увеличением кажущейся плотности (> 400 кг/м³) теплопроводность увеличивается и становится равной теплопроводности ультралегковесных шамотных изделий.

Линейная усадка рулонного материала при нагреве с одной его стороны при 1260 °С характеризуется данными, приведенными ниже:

Длительность нагрева, мин	5	10	15	30	60
Линейная усадка, % при кажущейся плотности, кг/м³:					
64	3,6	4,3	5,0	5,1	5,7
96	4,5	4,9	4,1	7,4	6,1
128	3,7	3,6	4,5	4,2	5,2

Предел прочности при сжатии, т. е. нагрузка, необходимая для сжатия рулона на 10 %, в зависимости от его плотности составляет от $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ до $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ МПа.

Производство матов. Гибкий, мягкий ковер неуплотненной ваты сверху и снизу или только с одной стороны покрывают бумагой или полотном тканого материала, например стеклотканью, прошивают кварцевыми нитками или приклеивают и получают так называемые прошивные маты.

Гидроспособ производства плит. По этому способу каолиновую вату распускают в воде в гидроразбивателе (частота вращения лопастей 45 об/мин). Одновременно в гидроразбиватель подают связку в виде раствора поливинилацетата из расчета, чтобы концентрация эмульсии составляла 1,25 %. Вместо поливинилацетата применяют также кремнезоль плотностью 1,1 г/см³, карбамидную смолу, универсальный клей «Бустилат» и т. п. Основным критерием при определении доли вводимой связки является количество связующего, обеспечивающего после сушки предел прочности при изгибе не менее 0,5 МПа (минимальная монтажная прочность). Общая влажность массы составляет 90–92 % при кажущейся плотности 1,05–1,15 г/см³. Готовая масса подается в раздаточный лопастной смеситель или двухвальную мешалку, из которых затем поступает в пресс-формы вакуум-пресса ПП-15. Пресс-формы заполняют на высоту, примерно в 2 раза большую высоты изделия. Формование изделий осуществляется путем обезвоживания массы вакуумированием через сетчатое дно пресс-формы (размер отверстий ~1 мм) с одновременной подпрессовкой под давлением 0,3 МПа. Длительность формования 2–3 мин. Влажность отформованных изделий 45–50 %. Отформованные плиты снимаются с помощью пневматических присосок и укладываются на металлический поддон, а затем на полочные вагонетки. Схема производства плит из алюмосиликатной (каолиновой) ваты показана на рис. 4.8.

Пневматический пресс ПП-15 имеет следующие параметры: общее прессовое усилие 15 т, число одновременно прессуемых изделий 2, размеры формуемых изделий 700×425×60 мм, масса пресса 2 т.

Изделия сушат в туннельных сушилах в течение 12–14 ч. Температура теплоносителя равна 140 °С, в качестве теплоносителя используют горячий воздух. В процессе сушки происходит полимеризация связующего компонента и плиты приобретают необходимую прочность. Остаточная влажность плит не более 1 %. Отходящие газы имеют температуру 80–90 °С.

Изделия более сложной конфигурации (трубы, кольца, скорлупы и т. п.) также изготовляют из водных суспензий гидроспособом в формах необходимой конфигурации. Тела вращения (цилиндры, трубы) можно изготовлять методом центрифугирования. В этом случае пульпа подается во внутреннюю полость, а изделие формуется на вращающейся сетчатой форме.

Механическая прочность изделий после сушки в значительной степени определяется адгезией связки к волокну и уменьшается в следующем ряду связок: поливинилацетатная дисперсия > латекс > смола > ЛСТ > алюмофосфатная связка > бетонит > огнеупорная глина >

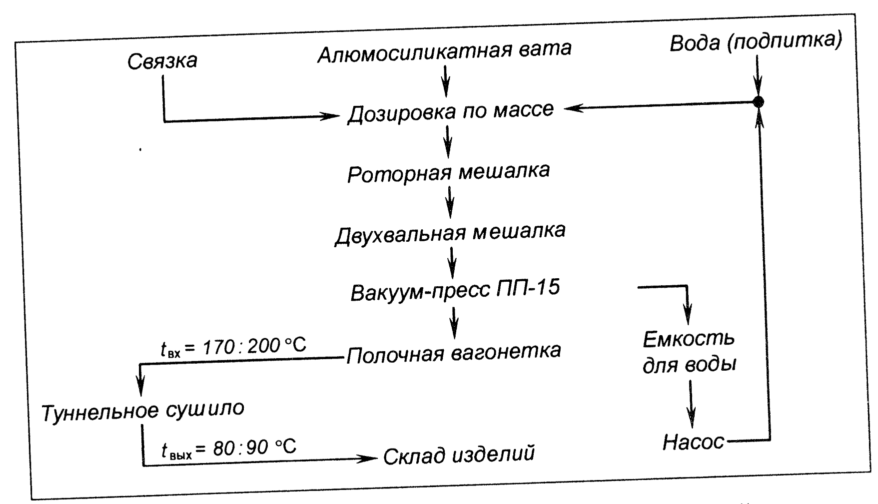


Рис. 4.8. Схема производства плит из алюмосиликатной ваты

кремнезоль > жидкое стекло > кремнегель > белая сажа. Состав гидромасс и некоторые свойства полученных изделий приведены в табл. 4.13.

Таблица 4.13. Состав гидромасс и характеристика готовых изделий

Параметр	Номер массы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Гидромассы								
Состав, % (по сухой массе):								
кремнезоль	3,0	–	–	–	–	–	–	
кремнегель	–	3,0	3,0	4,0	4,0	–	–	
белая сажа	–	–	–	–	–	5,0	10,0	20,0
жидкое стекло	–	–	0,5	2,0	3,5	–	–	
NaOH	–	–	–	–	–	0,5	1,0	4,0
вата	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	6,0
вода	89,0	89,0	88,5	86,0	85,5	86,5	81,0	70,0
Готовые изделия								
Кажущаяся плотность, кг/м^3	0,33	0,30	0,33	0,35	0,40	0,35	0,40	0,50
$\Delta m_{прк}$ при 1000 °C, %	1,5	1,0	6,1	7,2	8,1	3,6	6,5	10,0
Линейная усадка по длине после обжига при 1200 °C, %	2,0	1,8	2,0	3,0	4,0	3,0	3,9	4,8
Предел прочности при изгибе, МПа:								
после сушки	0,40	0,05	0,30	0,30	0,66	0,03	0,10	0,15
после обжига при 1200 °C	0,20	0,06	0,10	0,12	0,16	0,02	0,03	0,17

Кажущаяся плотность изделий с органическим связующим составляет 300–350 кг/м^3, а с минеральными связками 350–900 кг/м^3.

По способу насыщения (без смешения) волокно укладывают в сетчатую форму и пропитывают путем погружения в раствор связующего (длительность пропитки 45–60 мин); затем форму с волокном, пропитанным связующим, устанавливают непосредственно в вакуум-пресс. Дальнейшие операции аналогичны методу получения изделий из гидромассы.

Штучные изделия при кажущейся плотности около 300 кг/м^3 имеют теплопроводность при 600°C около 0,232 Вт/(м·К).

Технологический процесс производства картона и бумаги из каолиновой ваты. Исходными материалами служат каолиновая вата (85–92 %), волокнистый асбест № 4 (5–10 %) и крахмал или поливинилацетатная эмульсия (3–5 %). Применение асбеста не обязательно; вместо него могут быть использованы другие волокнистые материалы (целлюлозная масса, бумажная макулатура, хлопковые очесы и т. п.). Поливинилацетатную эмульсию могут заменить этилсиликат, гель кремниевой кислоты, бентонит, алюмогель и т. п. Все материалы смешивают гидроспособом; концентрация сухого вещества в гидромассе при этом составляет 8–10 %. Обезвоживание волокнистой гидромассы, формование и вакуумирование листов картона и бумаги производят способом, принятым в целлюлозно-бумажной промышленности, на листоформовочной машине. По другому способу бумагу получают термопрессованием тонкого слоя ваты с кремнийорганическими веществами при температуре до 100 °C. Технологическая схема производства картона аналогична, но берется более толстый слой ваты. Толщина картона от 2 до 20 мм, толщина бумаги менее 2 мм. Сухой термопластичный способ получения картона из каолиновой ваты экономичнее гидроспособа. Качественные показатели картона приведены ниже:

Массовая доля глинозема, %, не менее 45
Кажущаяся плотность, кг/м^3 700–1000
$\Delta m_{прк}$ при 1000 °C, %, не более 12
Влажность, %, не более 3
Предел прочности при растяжении во взаимно перпендикулярных направлениях, МПа, не менее:
в одном направлении 2
в другом направлении 1
Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре, °C: ....
800 0,32
1000 0,313

Производство текстильных изделий. К таким изделиям относят ровницу, пух-шнур, шнур, фетр, пряжу, нитки, ткани, ленты и др. В качестве исходных материалов используют каолиновую вату, хлопковое волокно и стальную проволоку диаметром 0,1 мм. Текстильные материалы изготовляют по способу и на оборудовании, принятыми при производстве асбестовых технических изделий.

Производство складывается из следующих технологических операций: обработки сырьевых материалов; приготовления смески; чесания смески и приготовления ровницы – волокнистого нитевидного

продукта, служащего полуфабрикатом в дальнейшем производстве; изготовления из ровницы пряжи или пух-шнура; изготовления нити из пряжи; получения ткани. Смеску из 95 % ваты и 5 % хлопка готовят на щипально-замасливающих машинах. Ровницу получают в кордочесальных аппаратах, в которых осуществляется параллелизация волокон. Путем ссучивания ровницы на хлопчатобумажную или проволочную нить получается пух-шнур, который служит сердцевиной для изготовления шнуров диаметром 13–25 мм. С этой целью пух-шнур на перемоточных машинах оплетается огнеупорной ватой в несколько рядов и снаружи металлической сеткой. Пряжа получается скручиванием ровницы на прядильных машинах. Скручиванием 3–6 пряж получают нити.

Для получения нитей с металлической основой металлическую проволоку диаметром 0,1 мм из жаропрочной стали 0Х25Ю5 оплетают каолиновой нитью. Из таких комбинированных нитей, а также из нитей без проволоки на ткацких станках получают ткани.

Сухой способ производства изделий из алюмосиликатного волокна. Для производства изделий сухим способом используют войлок, содержащий кремнийорганическую жидкость. При разложении на воздухе она образует на поверхности волокон активную высокодисперсную SiO_2, выполняющую в дальнейшем роль керамической связки между отдельными волокнами и обеспечивающую высокотемпературную прочность изделия в целом.

Суммарные потери при прокаливании войлока при 800 °С составляют около 0,23 %, а к моменту разложения полиэтилсилоксана (ПЭС-5), т. е. при 300 °С, – около 0,115 %. Достоинством изделий, изготовляемых из алюмосиликатного войлока, содержащего ПЭС-5, является то, что они сохраняют неизменными волокна и их укладку, которая формируется в камере осаждения на конвейере в процессе производства. Такие изделия в отличие от полученных гидроспособом имеют более равномерную структуру. Во всех случаях после нагрева до температуры 1200 °С и выше материал является жестким. Повышение температуры термообработки вызывает полимеризацию аморфной SiO_2 и ее связывание в силикатное стекло, т. е. формируются теплоизоляционные изделия на основе алюмосиликатных волокон на кремнеземистой связке. Для получения изделий алюмосиликатный войлок, содержащий кремнийорганическое соединение, формуют горячим прессованием. На свойства готовых изделий влияют температура, давление и длительность прессования. Некоторые оптимальные технологические параметры производства изделий из алюмосиликатных волокон с использованием кремнийорганических соединений приведены в табл. 4.14.

***Таблица 4.14.* Оптимальные технологические параметры изготовления изделий из алюмосиликатных волокон сухим способом**

Изделие	Температура, °С	Давление, МПа	Продолжительность обработки, мин
Полужесткий войлок	220–240	–	3-4
Картон	450–500	1,0	2–3
Фетр	400–450	1,0	0,8–0,16
Бумага (масса 1 м^2 = 0,452 кг)	400–450	1.0	0,8–0,16
Труба ($D_{нар}$ = 300 мм, $d_{вн}$ = 280 мм)	800	2,5	10
Жесткая конструкция (плита, скорлупа, конус)	800	4,0	20

Каждый вид изделия изготовляют на отдельной специально отрегулированной установке с заданными технологическими параметрами: температурой нагрева пуансонов, давления прессования и выдержки под давлением (длительность прессования). Некоторые технические характеристики такой установки приведены в табл. 4.15, а свойства изделий – в табл. 4.16.

***Таблица 4.15.* Техническая характеристика установки для производства изделий из алюмосиликатного волокна**

Показатели	ВЭЛОМ-600*	Блоки	Картон	Фетр
Производительность, кг/мин	9–10	9–10	0,4–0,5	9–10
Потребляемая мощность, кВт·ч	400	400	35	300
Габариты установки, мм:				
длина	72,0	72,0	4,6	36,0
ширина	2,3	2,3	1,3	2,3
высота	1,8	1,8	2,0	1,8

***Таблица 4.16.* Свойства изделий, полученных из алюмосиликатного волокна (51–53 % Al_2O_3) методом термообработки**

Изделие	Кажущаяся плотность, кг/м^3	$\Delta m_{прк}$, %	Предел прочности при растяжении, МПа
Полужесткий войлок	52–79	0,15–0,70	0,02–0,03
Картон (толщина 8 мм)	231–238	0,30–0,42	0,08

Продолжение табл. 4.16

Изделие	Кажущаяся плотность, кг/м^3	$\Delta m_{прк}$, %	Предел прочности при растяжении, МПа
Фетр (толщина 8 мм)	123	1,33	0,04
Бумага (масса 1 м^2 = 0,452 кг)	156	1,75	0,01
Труба ($D_{нар}$ = 300 мм, $d_{вн}$ = 280 мм)	430	0,09	–
Жесткая конструкция (плита, скорлупа, конус)	480	0,05	0,36*

* Указан предел прочности при сжатии, МПа.

4.6.2. Поликристаллические волокна

Создание волокнистого теплоизоляционного материала с температурой службы 1600 °С и выше возможно при использовании поликристаллических тугоплавких оксидов. Поликристаллические волокна из Al_2O_3 состоят из микрокристаллов Al_2O_3 размерами 5–50 нм, равномерно распределенных в аморфной матрице. Диаметр волокон в среднем составляет около 3 мкм, а их предел прочности при растяжении достигает 1000 МПа. Известно несколько способов получения поликристаллических волокон. По одному из способов водный раствор солей алюминия раздувают энергоносителем с получением штапельных волокон. Технология получения штапельных поликристаллических волокон Al_2O_3 заключается в приготовлении композиции на основе солей алюминия с волокнообразующими полимерами-загустителями, формовании волокон и их термообработке.

Волокнообразующие растворы получают путем растворения металлического алюминия в растворе $AlCl_3$ или гидролизом водного $AlCl_3$ с карбонатом натрия. Для повышения вязкости растворов в них вводят полимерные загустители (поливиниловый спирт, поливинилацетат, полиуретан и т. д.) в количестве до 10 % и добавки, такие как SiO_2 и др., замедляющие рост кристаллов Al_2O_3. Приготовленные растворы подвергают концентрированию путем длительного нагрева при 40–80 °С или вакуумирования, не допуская при этом полимеризации раствора. При формовании волокон фильерно-дутьевым способом вязкость раствора составляет 0,2–5,0 Па·с, центробежным 5–10 Па·с, методом выдавливания нити 10–100 Па·с. Полученные сырые волокна переводят в керамическую форму путем термообработки в несколько стадий (подсушка, удаление остаточной воды, выгорание органической связки, высокотемпературная обработка при 1100–1250 °С).

Основная трудность получения волокон оксида алюминия заключается во внезапном появлении из аморфной фазы α-Al_2O_3 при 1000 °С и выше, а также в быстром росте кристаллов α-Al_2O_3, что приводит к появлению поверхностных дефектов, снижению прочности и возрастанию хрупкости волокон. Процесс термообработки проводят таким образом, чтобы перекристаллизация γ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3 не происходила. Подбирают такую скорость термообработки, при которой γ-фаза при 900 °С переходила в δ-фазу, а последняя – в θ-фазу и при 1150–1200 °С – в β-Al_2O_3. При такой последовательности не происходит больших объемных изменений, что имеет решающее значение для получения микростеклокристаллических волокон. Волокна, полученные таким путем и содержащие 95 % Al_2O_3, 5 % SiO_2 и 0,2 % примесей, состоят из микрокристаллов оксида алюминия, равномерно распределенных в аморфной матрице. Температура применения волокон 1400–1600 °С, теплоизоляционные изделия на основе поликристаллических волокон Al_2O_3 характеризуются низкой теплопроводностью, равной 0,28 и 0,68 Вт/(м·К) соответственно при 1000 и 1600 °С, и низкой теплоемкостью: c = 1,005 кДж/(кг·К). Считают, что применение поликристаллических волокон Al_2O_3 в наиболее теплонапряженных участках огнеупорной футеровки более эффективно, чем изделий на основе каолиновой ваты.

Непрерывные поликристаллические волокна получают также из тонкоизмельченных высокодисперсных оксидов на различных связках, из прядильных растворов солей металлов, из высоковязких высококонцентрированных коллоидных растворов, пропиткой органических волокон растворами тугоплавких соединений и др. Волокна получают вытягиванием через фильеры, газодутьевым способом, центробежно-дутьевым и т. п. Особенностью получения поликристаллических волокон является последующий быстрый обжиг.

Аналогично получают поликристаллические волокна из ZrO_2. В производстве этих волокон необходимо учитывать полиморфные превращения, проходящие по следующей схеме:

$$\text{моноклинная} \underset{975\text{–}820\ °C}{\overset{1100\text{–}1190\ °C}{\rightleftarrows}} \text{тетрагональная} \overset{2285\ °C}{\rightleftarrows} \text{кубическая} \overset{2285\ °C}{\rightleftarrows} \text{расплав.}$$

Превращения ZrO_2 носят бездиффузионный характер (типа мартенситного превращения). Для стабилизации высокотемпературных модификаций в кубической форме путем образования твердых растворов

замещения в прядильный раствор вводят ионы-стабилизаторы (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Y^{3+} и др.). Диоксид циркония по сравнению с другими оксидами обладает наименьшей теплопроводностью, которая мало зависит от температуры. Теплоизоляционные изделия, изготовленные из волокон ZrO_2, имеют низкую теплопроводность – при их кажущейся плотности 0,4 г/см^3 она составляет 0,14, 0,20 и 0,27 Вт/(м·К) при 500, 1000 и 1500 °С соответственно. Некоторые характеристики поликристаллических волокон отечественного и зарубежного производства приведены в табл. 4.17.

***Таблица 4.17.* Некоторые характеристики оксидных поликристаллических волокон различных марок**

Показатели	Страна-производитель, марка волокна					
	Великобритания		США		Россия	
	Saffil	Saffil	Fidermax	Zircar	ГВ-8	ГВ-3
Массовая доля, %:						
Al_2O_3	95	–	72	–	92	95
SiO_2	5	–	25	–	8	5
ZrO_2	–	92	–	92	–	–
Y_2O_3	–	8	–	8	–	–
Истинная плотность, г/см^3	2,8–3,5	5,5	3,0	5,6–5,9	3,56	3,56
Температура службы, °С	1400	1600	1650	1600	1400	1500
Предел прочности при растяжении, МПа	103,4	10,3	Нет сведений			3
Средний размер волокон, мкм	3	3	2–3,54	6	8	Нет св.
Удельная поверхность, м^2/г	1,5	2,5	Нет св.	1,0	Нет св.	
Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре, °С:						
800	0,210	0,150	» »	0,11	0,22	0,21
1400	0,510	0,405	» »	0,19	Нет св.	

Путем термохимической обработки хризотил-асбеста соляной кислотой получают высококремнеземистые волокна Сивол (SiO_2 волокнистое). Структура асбеста представлена слоями кремнекислородных тетраэдров и октаэдрическими бруситовыми. Слои скручены в спираль вдоль продольной оси волокна, имеющего внутренний капилляр. Взаимодействие хризотил-асбеста с кислотой происходит по реакции

$$3MgO{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O + 6HCl \rightarrow 2SiO_2 + 3MgCl_2 + 5H_2O.$$

В результате взаимодействия $MgCl_2$ переходит в раствор, а оставшийся кремнекислородный каркас образует высококремнеземистое волокно. Диаметр элементарного волокна составляет 30–50 нм, что в 20–30 раз меньше минимального диаметра кварцевого волокна, получаемого другими методами. Фактический выход волокна составляет 38–40 % (теоретически 43,5 %).

Основными параметрами процесса являются температура суспензии и концентрация кислоты. Процесс носит диффузионный характер и требует постоянного перемешивания при 100 °С. Длительность процесса составляет 5–6 ч при соотношении твердое: жидкое, равном 1:30. Волокно Сивол наследует структуру хризотил-асбеста. Длина волокон колеблется от 20 до 1000 мкм, истинная плотность составляет 2,0–2,1 г/см^3, полная удельная поверхность, определенная по БЭТ, 450 м^2/г.

На основе поликристаллических волокон марок ГВ-8 и ГВ-3 изготавливают жесткие изделия на минеральной связке. Характеристика изделий приведена в табл. 4.18.

***Таблица 4.18.* Характеристика изделий различных марок из поликристаллических корундовых волокон**

Показатели	Марок нзделия		
	МКПП-300	МКПП-400	МЛПП-300
Массовая доля, %:			
Al_2O_3	80	80	70
SiO_2	20	20	30
Потери массы при прокаливании, %	1	1	1
Кажущаяся плотность, кг/м^3	300	400	300
Предел прочности при изгибе, МПа	0,4	0,5	0,4
Теплопроводность при средней температуре 800° С, Вт/(м·К)	0,20	0,18	0,20
Дополнительная линейная усадка, %:			
при 1500 °С	–	–	2
при 1600 °С	2	2	–
Температура службы, °С	1600	1600	1500

4.6.3. Производство углеродистых волокон

Углеродистым (углеродные) волокном называют волокно, состоящее фактически из элементарного углерода. Углеродные волокна классифицируют по исходному материалу, форме продукта, свойствам и другим признакам. В зависимости от исходного сырья выделяют углеродное волокно на основе полиакрилнитрила (ПАН), вискозы и волокно, получаемое на основе каменноугольного или нефтяного пека. По форме выделяют непрерывные волокна и короткие (рубленые), поставляемые в измельченном виде после переработки в жгуты или маты. Углеродные волокна на основе ПАН имеют модуль упругости на уровне 230 ГПа, углеродные волокна пека – в пределах от 50 до 950 ГПа. Основную массу волокон на пековой основе получают в виде рубленого продукта, так как они труднее, чем углеродное волокно на основе ПАН, поддаются прядению для получения нити.

Углеродные волокона в промышленности получают из используемых в текстильной промышленности органических волокон, среди которых наибольшее применение имеют целлюлозное волокно (вискоза) и синтетическое – ПАН-волокно. Волокна получают выдавливанием через фильеры с последующим нагреванием исходного полимерного волокна. Первичная обработка происходит при 200–300°С для образования поперечных связей между макромолекулами. Вторая стадия термообработки проходит в интервале 1000–1500 °С. При этом образуются карбонизированные волокна, состоящие на 80–95 % из элементного углерода. После третьей стадии термообработки при 1500–3000 °С получаются графитированные углеродные волокна, состоящие на 99 % из углерода, закристаллизовавшегося в систему, близкую к графиту.

При получении углеродных волокон из пека необходимо учитывать его строение. Различают мезофазный пек, имеющий высокомолекулярное жидкокристаллическое строение, и изотропный, который не обнаруживает жидкокристаллических свойств. При формовании из расплава жидкокристаллического пека волокон при их прохождении через капиллярный канал сопла молекулы высокомолекулярного жидкого кристалла приобретают ориентацию и образуют пластинчатые ароматические полимеры, упорядоченные в продольном направлении. При термообработке таких волокон получают углеродное волокно, в котором слои графита ориентированы в продольном направлении.

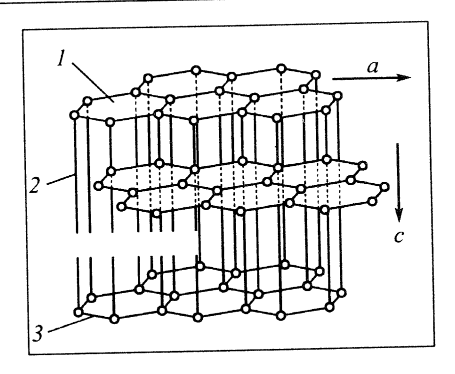


Рис. 4.9. Структура кристалла графита:

1 – базисная плоскость; *2* – слабые связи Ван-дер-Ваальса; *3* – прочные ковалентные связи

Структура графита имеет высокие прочность и жесткость в направлении плоскости графитового слоя (направление *a*), как показано на рис. 4.9, благодаря прочным двойным связям атомов углерода. Такая структура обусловливает высокую прочность и малую плотность углеродного волокна. При комнатных температурах кристалл графита имеет отрицательный ТКЛР и высокую теплопроводность. Эти свойства характерны для высокомодульных углеродных волокон на пековой основе с сильно развитыми кристаллами графита. Свойства графита в зависимости от кристаллографического направления приведены в табл. 4.19.

***Таблица 4.19.* Свойства графита в направлениях *a* и *c* плоскости графитового слоя (см. рис. 4.9)**

Показатели	*a*	*c*
Модуль упругости, ГПа	1019	36
Теплопроводности, Вт/(м·К)	1950	5,7
ТКЛР, 10^{-6} К$^{-1}$	–1,2	28

Изотропный пек не обладает жидкокристаллическими свойствами, поэтому волокно на его основе не имеет ни продольной ориентации кристаллов графита, ни развитой структуры. Такие волокна имеют низкие физико-механические показатели. Некоторые свойства углеродных волокон XN = 06, XN = 10, XN = 16 фирмы Nippon Graphite Fiber Co. (NGF), а также других армирующих волокон приведены в табл. 4.20.

Углеродные волокна считаются перспективными для создания армированных материалов, поскольку они имеют высокие физико-механические показатели даже в сравнении с оксидными нитевидными кристаллами. Некоторые свойства нитевидных кристаллов приведены в табл. 4.21.

Таблица 4.20. **Свойства углеродных волокон**

Показатели	XN-06	XN-10	XN-16	PAN-CF (230 ГПа)	Fiberglass (T-glass)	Kevlar 49
Предел прочности при растяжении, МПа	1180	1750	2500	4900	4600	3400
Модуль упругости при растяжении, ГПа	55	106	155	230	83	130
Относительное удлинение, %	2,0	1,7	1,6	2,1	5,5	–
Истинная плотность, г/см^2	1,65	1,70	1,85	1,80	2,49	–
Электросопротивление, 10^{-6} Ом·м	28	110	20	16	–	–
Теплопроводность, Вт/(м·К)	5	–	6	9	–	–
ТКЛР, 10^{-6}/K	+3,4	–0,1	–0,8	–0,4	+2,7	–

Таблица 4.21. **Модули упругости *E*, истинная плотность ρ и температура плавления $T_{пл}$ нитевидных кристаллов**

Материал	ρ, г/см^3	*E*, ГПа	*E*/ρ	$T_{пл}$, °С
Нитрид алюминия	3,3	3,5	10,6	2450
Оксид алюминия	4,0	3,9	9,8	2020
Бор	2,3	4,2	18,0	2300
Оксид бериллия	3,0	3,5	11,6	2530
Углерод	2,3	7,7	33,5	3500
Оксид магния	3,6	2,9	8,0	2800
Кремний	2,4	1,6	6,7	1400
Карбид кремния	3,2	5,6	17,5	2600
Нитрид кремния	3,2	3,9	12,2	1900
Нитрид титана	5,4	3,5	6,5	2950

4.6.4. Производство огнеупорных изделий с использованием волокон

Комбинация волокон и керамической матрицы позволяет получать материалы со специфическими свойствами: высокими механической прочностью, термостойкостью, низкой теплопроводностью и др. С использованием волокон получают как огнеупорные изделия, так и неформованные массы; последние применяют для торкретирования различных тепловых агрегатов (нагревательные печи, промежуточные ковши установок МНЛЗ и др.).

Все материалы, содержащие волокна (композиционные материалы), классифицируют по следующим признакам: в зависимости от материала матрицы их делят на материалы с металлической, полимерной и керамической матрицей; по ориентации и типу матрицы – на изотропные и анизотропные; по способу получения – на литейные, прессованные, намоточные, деформованные; по назначению – на конструкционные, жаростойкие, термостойкие, фрикционные и антифрикционные, ударопрочные, теплозащитные со специальными свойствами. Требования, предъявляемые к матрицам, подразделяют на эксплуатационные и технологические. К эксплуатационнным требованиям относятся механические и физико-механические свойства материала, обеспечивающего работоспособность композита в процессе эксплуатации, а природа матрицы определяет уровень рабочих температур, характер изменения свойств при воздействии корродиентов и других факторов. Технологические требования связаны с обеспечением равномерного распределения волокон в матрице при заданном их объемном содержании, максимальным сохранением прочностных свойств волокон, созданием прочного контакта на границе волокно–матрица. Роль матрицы заключается в связывании и передаче нагрузки от волокна к волокну. В этом случае прочность композиционного материала выражается формулой

$$\sigma_к = \sigma_м(1 - V_в), \quad (4.5)$$

где $\sigma_к$ и $\sigma_м$ – предел прочности при сжатии композиционного материала и матрицы; $V_в$ – объемная доля волокон.

Для армирования применяют алюмосиликатные, целлюлозные или другие волокна небольшой длины. Длина волокон *l* не должна быть менее 20 диаметров (*d*), т. е. $l = 20d$. Волокно вводят в керамическую структуру материала для повышения ударной прочности и вязкости разрушения, в результате чего процесс трещинообразования замедляется или полностью прекращается. В качестве матрицы применяют шамот, глину, металлургический периклаз, дунит и т. п.

Для приготовления шамотной смеси мокрым способом применяют 50 %-ный жидкий концентрат ЛСТ, из которого приготовляют водный раствор плотностью 1,015–1,020 г/см^3. Приготовление шамотноволокнистой смеси производят в штырьевой мешалке, в которую вводят глинистый шликер совместно с ПАВ (0,1 %-ный раствор ЛСТ) и тонкомолотую глину. После тщательного перемешивания в волокнисто-глинистую суспензию добавляют шамот. Сухой способ подготовки смеси предусматривает перемешивание ваты с шамотом,

а не с глиной. В качестве агрегата для перемешивания используют бегуны, применяемые для помола шамота. В бегуны загружают шамот и каолиновую вату, смесь тщательно перемешивают в течение определенного времени, затем в нее добавляют глину и продолжают смешение. В процессе смешения шихты наблюдаются домол шамота и частичное измельчение волокна. Содержание ваты 10–15 %, оптимальная длительность перемешивания 45–60 мин. В сухую смесь добавляют глину и перемешивают еще 5–7 мин. Шликер получают путем смешения сухой смеси с пеной. Пеномассу разливают в форму, сушат и обжигают по режиму обжига легковесных огнеупоров марки ШЛБ-0,9

При соотношении волокно : глина не менее 1:1,2 получаются максимальные прочность и термостойкость. При введении волокон в количестве 10–15 % термостойкость возрастает в 8–10 раз. Введением полистирола регулируют пористость готовых изделий, оптимальное его содержание 6–12 %. Рекомендуемые составы формовочных масс приведены в табл. 4.22, а свойства получаемых изделий – в табл. 4.23.

Таблица 4.22. **Состав формовочных масс, %***

Компонент	Шамотный легковесный огнеупор средней плотности, кг/м³			
	800	700	600	500
Шамот	51,5/24,0	50,4/21,3	48,97/18,30	44,6/15,2
Муллитокремнеземистая вата	6,87/3,20	6,6/2,8	6,53/2,40	5,9/2,0
Огнеупорная глина	10,30/5,30	10,1/5,5	9,70/4,70	8,9/4,0
Раствор ЛСТ	2,85/34,60	28,9/31,7	29,40/28,40	28,02/24,70
Полистирол плотностью 0,11 г/см³	2,94/32,80	3,8/38,7	5,28/46,20	6,75/54,10

* В числителе – процент, занимаемый компонентом по массе, в знаменателе – по объему.

Технологическая схема производства композиционного материала на основе высококремнеземистой ткани, огнеупорных заполнителей и связки, разработанная Восточным институтом огнеупоров, показана на рис. 4.10.

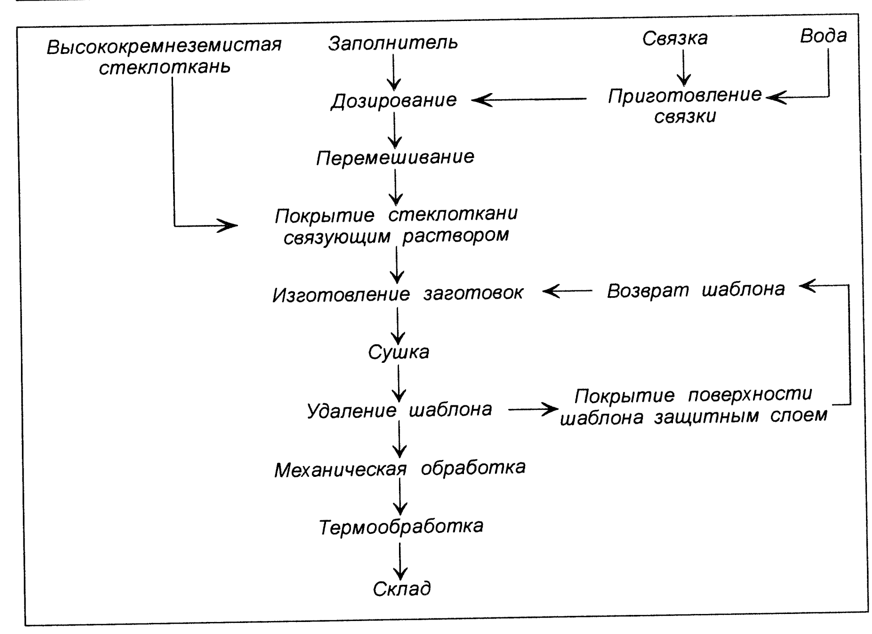


Рис. 4.10. Схема производства композиционного материала

Таблица 4.23. **Основные свойства шамотно-волокнистых изделий***

Показатели	Изделие, полученное			ШЛБ-0,9
	с применением полистирола		пенометодом	
Средняя кажущаяся плотность, кг/м³	800	600	900	900
Предел прочности при сжатии, МПа	3,5	2,5	4,0	2,5
Теплопроводность при 600 °С, Вт/(м·К)	0,23	0,17	0,34	0,40
Термостойкость до потери 20 % массы (1000 °С – воздух), теплосмены	18	15	9	2
Температура начала деформации под нагрузкой 0,1 МПа, °С	1230	1190	1250	1200

* Огнеупорность всех изделий 1670 °С.

Технология изготовления материала включает: подготовку шаблонов, форма и размеры которых соответствуют конфигурации изделия; изготовление изделий путем наслоения стеклоткани, покрытой связующим раствором, на шаблон; сушку при 150 °С; термообработку при 400–600 °С. Схема установки для производства композиционного материала показана на рис. 4.11.

В качестве связующего раствора для соединения волокон ткани применяют высокоглиноземистый цемент, фосфатные композиции, включающие водный раствор различной плотности (от 1,1 до 1,7 г/см³) ортофосфорной кислоты, фосфатов алюминия, магния, гексаметафосфата магния, алюмохромфосфата натрия и их смесей в различном соотношении. В качестве заполнителей применяют тонкомолотые высокоглиноземистые материалы, кварциты, кварцевое стекло, диоксид циркония, хромит магния, графит, плавленую MgO и др. Волокнистым компонентом служит высококремнеземистая ткань марки КС, свойства которой определяют качество готовых изделий.

Связующее вводят в материал в процессе формирования путем пропитки ткани, как это показано на рис. 4.11. Нижний предел количества связки определяется структурой стеклоткани; очень густой раствор плохо наносится на плотную ткань. Применение стеклоткани

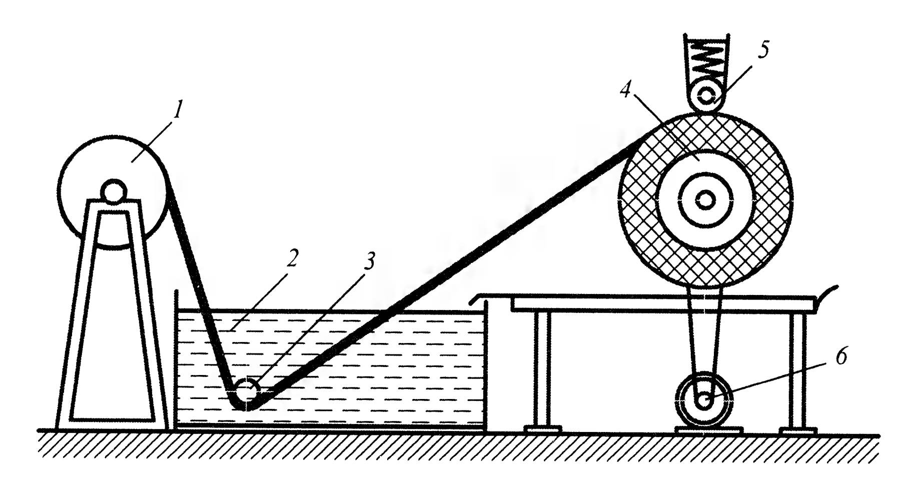


Рис. 4.11. Схема производства композиционного материала на основе кварцевого стекловолокна:

1 – рулон кварцевой стеклоткани; *2* – шликер; *3* – направляющий ролик; *4* – шаблон; *5* – прижимной ролик; *6* – электропривод

с большими ячейками стеклосетки позволяет использовать связующий раствор большой плотности. После сушки и обжига изделия подвергают механической обработке для соответствия формы и размеров. При повышении температуры обжига изделий до 1200 °С возрастает их прочность, но при этом снижается термостойкость. Оптимальными свойствами обладает состав со связующим раствором, содержащим диоксид циркония (85 %), глину (15 %), магнийфосфатную связку плотностью около 1,4 г/см³ в количестве примерно 30 %.

Материалы, полученные по описанной технологии, применяют в качестве металлопроводов установок непрерывной разливки меди, алюминия и других металлов; их стойкость в 20–30 раз превышает стойкость графитовых изделий. Некоторые свойства композиционного материала, полученного на основе высококремнеземистой стеклоткани и различных заполнителей, приведены в табл. 4.24. Подобные материалы имеют сильную анизотропию отдельных свойств: прочности, газопроницаемости и др. Открытая пористость материалов колеблется от 28 до 44 %.

***Таблица 4.24.* Характеристика композиционных материалов**

Номер состава	Состав композиционного материала, мас. %				Предел прочности при сжатии*², МПа		Газопроницаемость, мкм²	Термостойкость от 1300 °С, воздушные теплосмены	Теплопроводность при 600 °С, Вт/(м·К)
	заполнитель		глина	связка*¹	при 20 °С	при 1000 °С			
1	Отработанный катализатор	85	15	МФС	$\frac{39{,}9}{28{,}5}$	$\frac{32{,}2}{26{,}0}$	$\frac{0{,}10}{0{,}25}$	40	0,41–0,70
2	Шпинель	90	10	ГМФС	$\frac{33{,}1}{7{,}2}$	$\frac{83{,}6}{7{,}3}$	$\frac{0{,}045}{1{,}850}$	20	Нет св.
3	Диоксид циркония	85	15	МФС	$\frac{18{,}0}{20{,}0}$	$\frac{48{,}0}{21{,}0}$	$\frac{0{,}025}{24{,}85}$	30	» »

*¹ МФС – магнийфосфатная; ГМФС – гексаметафосфатная. Содержание связки 30–50 % сверх 100 % (от содержания заполнитель + глина), плотность связки 1,45–1,50 г/см³.

*² В числителе – в направлении, перпендикулярном расположению слоев армирующего материала, в знаменателе – в направлении, параллельном расположению этих слоев.

Глава 5
ТЕХНОЛОГИЯ НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. Определение. Классификация

Под неформованными огнеупорами подразумевают огнеупорные смеси или массы, поставляемые потребителю в исходном (необожженном) состоянии. Формирование из них футеровки (укладка, изготовление монолитной футеровки) и термообработку (обжиг и упрочнение) осуществляют непосредственно в тепловом агрегате перед его эксплуатацией.

Крупные фасонные бетонные изделия и блоки, изготовленные из неформованных (бетонных) масс с последующей их сушкой и упрочнением для достижения необходимой прочности, занимают промежуточное положение между неформованными огнеупорами и формованными, полученными путем прессования, сушкой и обжигом изделий. Производство и применение неформованных огнеупоров имеет ряд преимуществ как у производителя, так и у потребителя. Эти преимущества у производителя неформованных масс заключаются в повышении производительности труда вследствие большей возможности автоматизировать технологические процессы; сокращении расходов энергии (удельные энергозатраты в среднем сокращаются в 5–6 раз, а топливные – в 10–20 раз в сравнении с производством штучных огнеупоров); снижении затрат на производство; уменьшении складских запасов и сроков хранения; экологических преимуществах, так как отсутствуют высокотемпературные процессы. Потребитель также имеет преимущества, заключающиеся в большей свободе проектирования футеровок как по форме, так и по размерам; бесшовности футеровки (а в монолитной футеровке швы вообще отсутствуют); упрощении ремонтных работ и экономии материалов; механизации и непрерывности процессов футерования (производительность при ремонте футеровки примерно в 10 раз выше, чем при использовании штучных огнеупоров); улучшении эксплуатационных характеристик. Одним из больших преимуществ неформованных масс является меньшая теплопроводность футеровки в сравнении с аналогичной, изготовленной из штучных изделий.

Неформованные огнеупоры классифицируют по общим и специальным признакам. К общим классификационным признакам относятся химико-минеральный состав, огнеупорность, пористость, максимальная температура применения, макроструктура, область применения. К специальным классификационным признакам неформованных огнеупоров относятся область применения или назначения; вид продукта; тип связки или вяжущего; способ формования, укладки или уплотнения; форма и размеры (с учетом массы); предельная крупность зерен; физическое состояние при поставке; способ дополнительной обработки; условия упрочения. Классификация неформованных огнеупоров по их химико-минеральному составу соответствует классификации традиционных огнеупоров в соответствии с ГОСТ 28874. Наибольшее практическое применение получили неформованные огнеупоры кремнеземистого, алюмосиликатного и глиноземистого составов. Расширяется производство периклазовых и периклазосодержащих смесей и масс различного назначения (бетоны, торкрет-массы, покрытия и т. п.).

Классификация неформованных огнеупоров по другим общим признакам аналогична формованным. При классификации по пористости необходимо определять ее после нагрева при 800 °С с выдержкой 2 ч, так как неформованные огнеупоры на гидравлических связках (портландцементе, высокоглиноземистом цементе) в сформованном состоянии характеризуются существенно меньшей пористостью вследствие образования кристаллогидратов, которые при нагревании до 800 °С полностью дегидратируются, и пористость при этом возрастает.

Классификация неформованных огнеупоров по назначению приведена в табл. 1.7 (глава 1). В составе, структуре и технологии неформованных масс есть много общего. Они характеризуются определенным содержанием высокодисперсных частиц и относительно крупнодисперсных огнеупорных заполнителей. Высокодисперсные частицы могут вводиться в виде суспензий. Огнеупорные бетонные и безобжиговые изделия, а также неформованные огнеупорные материалы в зависимости от типа связки имеют гидратационную связку (глиноземистый и высокоглиноземистый цементы и другие гидравлические вяжущие), твердеющую в результате взаимодействия с водой; химическую (неорганическую или элементоорганическую): фосфатные связки, жидкое стекло, кремнийорганические связки, твердеющие в результате реакций взаимодействия с водой или другими растворами различных соединений; коагуляционную (огнеупорную глину, бентонит и т. п.), твердеющую в результате коагуляционных процессов; органическую (смолу, пек, битумные связки, ЛСТ, декстрин и др.), твердеющую в результате полимеризации (поликонденсации) и коксования.

В зависимости от физического состояния при поставке неформованные огнеупоры подразделяют на сыпучие (сухие и полусухие), пластичные (в том числе брикетированные) или пластообразные и жидкотекучие. В зависимости от максимального размера зерен неформованные огнеупоры подразделяют на группы в соответствии с табл. 5.1.

Таблица 5.1. **Классификация неформованных огнеупоров по максимальному размеру зерен**

Группа	Максимальный размер зерен, мм	Группа	Максимальный размер зерен, мм
Кусковые	>40	Тонкозернистые	0,5
Грубозернистые	40	Микрозернистые	0,09
Крупнозернистые	10	Тонкодисперсные	0,05
Среднезернистые	5	Ультрадисперсные	0,0001
Мелкозернистые	2		

В подавляющем большинстве для изготовления массивных монолитных футеровок предельный размер огнеупорного заполнителя составляет 7–8 мм; при изготовлении торкрет-масс для нанесения рабочего слоя промежуточных ковшей применяют порошки с размером зерен до 0,5–1,0 мм.

5.2. Сырье и компоненты для огнеупорных неформованных масс

Для производства неформованных масс применяют различные огнеупорные материалы в зависимости от типа, назначения и условий эксплуатации. Их характеризуют по химико-минеральному и зерновому составам.

5.2.1. Заполнители

Заполнителями в неформованных массах чаще всего служат огнеупорные материалы, получаемые из природных материалов (периклаз, боксит, алюмосиликатные заполнители, андалузит, кианит и др.) и искусственно получаемые (плавленые периклаз, корунд, шпинель, а также технический глинозем и материалы на его основе). Химико-минеральный состав некоторых заполнителей приведен в табл. 5.2.

В качестве сырья для производства неформованных огнеупоров, как правило, применяют белый электрокорунд, отличающийся наибольшим содержанием Al_2O_3, а также корундовый спеченный шамот, который получают обжигом брикетов из тонкоизмельченного технического глинозема. Схема получения такого корундового шамота, получившего название «табулярный глинозем», показана на рис. 5.1.

Сырьем для производства табулярного глинозема служит обожженный Al_2O_3, представленный мелкими кристаллами α-Al_2O_3 (корундом). Такой корунд подвергают помолу в шаровых мельницах до размера частиц не менее 40 мкм (<325 меш). Содержание примесей Na_2O в корунде не должно превышать 0,4%; $\Sigma(SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO)$ 0,05 %. Тонкий помол α-Al_2O_3 влияет не только на уплотнение при спекании, но также способствует формированию и образованию гранул.

Процесс грануляции осуществляют в барабанном грануляторе, в котором получают гранулы диаметром 20–30 мм. Формирование гранул происходит путем многократного наслаивания дисперсного α-Al_2O_3 на поверхность гранулы. Процесс образования гранул осуществляется путем разбрызгивания водного раствора связки на поверхность шариков и одновременной подачи тонкоизмельченного α-Al_2O_3.

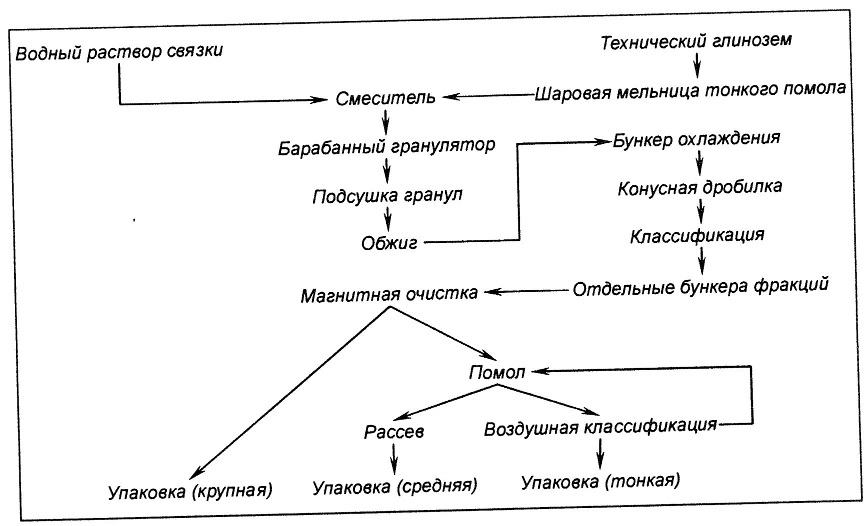


Рис. 5.1. Схема получения табулярного глинозема

Таблица 5.2. Химико-минеральный состав заполнителей

Тип заполнителя	Марка*	Заполнитель
Кремнеземистый	ЗКС	Кварцевое стекло
	ЗКВ-97	Кварцитовый с ≥97 % SiO_2
	ЗКВ-95	Кварцитовый с ≥95 % SiO_2
	ЗД-92	Динасовый (тридимитокристобалитовый) с ≥92 % SiO_2
	ЗД-87	Динасовый (тридимитокристобалитовый) с ≥87 % SiO_2
Алюмосиликатный	ЗПКА	Полукислый огнеупорностью ≥1710 °С
	ЗПКБ	Полукислый огнеупорностью ≥1670 °С
	ЗПКВ	Полукислый огнеупорностью ≥1580 °С
	ЗШО	Шамотный огнеупорностью ≥1750 °С
	ЗША	Шамотный огнеупорностью ≥1730 °С
	ЗШБ	Шамотный огнеупорностью ≥1670 °С
	ЗШВ	Шамотный огнеупорностью ≥1580°С
	ЗМКР	Муллитокремнеземистый
	ЗМЛ	Муллитовый
	ЗМК	Муллитокорундовый
	ЗК-97	Корундовый с ≥97 % Al_2O_3
	ЗК-95	Корундовый с ≥95 % Al_2O_3
	ЗК-90	Корундовый с ≥90 % Al_2O_3
Магнезиальный	ЗППЛ-95	Периклазовый плавленый с ≥95 % MgO
	ЗППЛ-98	Периклазовый плавленый с ≥98 % MgO
	ЗПСП-90	Периклазовый спеченный с ≥90 % MgO
	ЗПСП-85	Периклазовый спеченный с ≥85 % MgO
	ЗПСП-80	Периклазовый спеченный с ≥80 % MgO
Магнезиально-известковый	ЗПИ-75	Периклазоизвестковый (магнезитодоломитовый) с ≥75 % MgO
	ЗПИ-50	Периклазоизвестковый (магнезитодоломитовый) с ≥50 % MgO
	ЗПИ-35	Известковопериклазовый (доломитовый) с ≥35 % MgO
Магнезиально-шпинелидный	ЗПХ	Периклазохромитовый (магнезитохромитовый)
	ЗХП	Хромитопериклазовый (хромомагнезитовый)
	ЗХ-40	Хромитовый с >40 % Cr_2O_3 (из хромитовой руды Кимперсайского месторождения)
	ЗХ-30	Хромитовый с ≥30 % Cr_2O_3 (из хромитовой руды Саранского месторождения)

Продолжение табл. 5.2

Тип заполнителя	Марка*	Заполнитель
Магнезиально-силикатный	ЗФ	Форстеритовый
	ЗДН	Обожженный дунит
Цирконистый	ЗЦ-98	Циркониевый (бадделеитовый) с ≥93 % (ZrO_2 + HfO_2)
	ЗЦ-90	Циркониевый (бадделеитовый) с ≥90 % (ZrO_2 + HfO_2)

* При изготовлении заполнителей из боя и лома огнеупорных изделий к обозначению марки прибавляется буква «у» – утилизированный.

Гранулы должны иметь достаточную прочность для устранения последующего измельчения при дальнейшей обработке и транспортировании к сушильной камере, которая установлена в верхней части шахтной печи. Для повышения прочности гранул в состав связки вводят крахмал или другие органические вещества, а также H_3BO_4. Температурный режим сушки выбирают с учетом удаления влаги из гранул, которые содержит до 15 % связки. Процесс сушки осуществляют в специальной камере путем просасывания горячего воздуха (газов) с температурой около 500 °С. Разрушенные при сушке гранулы удаляются для последующей утилизации.

Для обжига гранул применяют высокотемпературную шахтную печь. Обжиг гранул ведут при 1815–1925 °С. Топливом служит природный или сжиженный газ. Режим обжига гранул в печи регулируют с помощью разгрузочного устройства. При обжиге размер кристаллов корунда увеличивается весьма интенсивно и достигает при 1750 °С у изометричных кристаллов 8–100 мкм при среднем размере 50 мкм, у призматических от 50–120 до 80–270 мкм, а при 1900–2000 °С 50–150 мкм. При температурах, близких к 2000 °С, кристаллы корунда приобретают пластинчатую (призматическую) форму. На рост кристаллов сильно влияет содержание примесей, которые образуют «вторую» фазу, замедляя рост кристаллов. Охлажденный материал измельчают и подвергают магнитной очистке. Тонкодисперсные фракции табулярного глинозема получают помолом в мельнице с керамической футеровкой и выделением из продуктов помола воздушной классификацией тонкодисперсных частиц. Характеристика некоторых марок табулярного глинозема приведена в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Некоторые характеристики табулярного глинозема фирмы «Алматис» (Германия)

Показатели	Марка глинозема			
	Т-64	Т-60	Т-61	Т-1061
Содержание, мас. %:				
Al_2O_3	99,7	99,5	99,5	99,8
SiO_2	0,04	0,04	0,06	0,06
Fe_2O_3	0,06	–	0,06	0,03
Na_2O	0,16	0,30	0,10	0,03
CaO	0,04	0,05	–	–
MgO	<0,001	–	–	–
B_2O_3	<0,001	–	–	–
Кажущаяся плотность, г/см^3	3,50–3,65	3,6	3,40–3,60	3,40–3,56
Открытая пористость, %	3	4	5	5

Табулярный глинозем имеет более низкую плотность в сравнении с плавленым Al_2O_3 вследствие наличия закрытых пор диаметром от 1 до 10 мкм, которые не пропитываются шлаком и металлом, но значительно улучшают термостойкость заполнителей. Благодаря специфической структуре бетоны и другие неформованные массы на основе табулярного глинозема имеют более высокую термостойкость, чем бетоны и массы, полученные с применением электрокорунда.

В качестве заполнителя применяют обожженный боксит, добываемый и поставляемый Китаем. Он поступает в кусках размером до 70 мм. Для получения бокситового заполнителя его дробят в щековой и валковой дробилках, затем рассевают на отдельные фракции и подвергают магнитной сепарации. Боксит содержит в качестве примесей оксиды железа (до 2,4–2,7 %) и титана. Содержание Al_2O_3 составляет 89–91 % (марка Rota HD), SiO_2 до 7,3–7,5 %; кажущаяся плотность спеченного боксита колеблется от 2,99 до 3,43 г/см^3.

Широкое распространение получают неформованные массы, в состав которых введена алюмомагнезиальная шпинель, особенно при изготовлении монолитных футеровок сталеразливочных ковшей. Промышленные шпинельные продукты условно разделяют на три группы в зависимости от содержания в них Al_2O_3 и MgO (табл. 5.4): составы шпинелей с низким к стехиометрическому (состав 4), а также с избытком Al_2O_3 (составы 3 и 5) и MgO (составы 1 и 2).

Таблица 5.4. Составы и характеристика алюмомагнезиальной шпинели

Показатели	1	2	3	4	5
Химический состав, %:					
Al_2O_3	66,0	70,4	74,3	23,0	90,0
MgO	33,0	28,5	25,0	76,0	9,0
Fe_2O_3	<0,1	0,23	<0,1	<0,1	<0,1
CaO	0,4	0,1	0,28	0,1	0,25
SiO_2	0,09	0,22	0,25	0,06	0,05
Кажущаяся плотность, г/см^3	3,27	3,40	3,30	3,25	3,30
Открытая пористость, %	2,0	3,9	7,5	2,0	2,5
Фазовый состав	Шпинель, периклаз		Шпинель, корунд	Шпинель	Шпинель, корунд

Шпинель с избытком MgO не содержит свободный Al_2O_3 и при ее введении в периклазовые массы увеличение объема не наблюдается. Добавка такой шпинели в периклазовые изделия повышает их термостойкость. Механизм повышения термостойкости состоит в том, что более низкий ТКЛР шпинели ($7{,}6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) по сравнению с периклазом ($13{,}5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) вызывает образование микротрещин, которые задерживают распространение трещин.

Шпинели с избытком Al_2O_3 являются более шлакоустойчивыми при их использовании для производства стали. Оксиды FeO и MnO диффундируют в шпинель, вследствие чего вязкость шлака возрастает и снижается капиллярная пропитка. Кроме того, шпинель с высоким содержанием Al_2O_3 (>90 %) при температуре сталеплавильного процесса становится термодинамически нестабильной и Al_2O_3 выделяется из шпинели – происходит распад твердого раствора. Выделившийся глинозем вступает в реакцию с CaO шлака с образованием между зернами гексаалюмината кальция:

$$Al_2O_3 + 6CaO \rightarrow CaO \cdot 6Al_2O_3.$$

Гексаалюминат кальция относится к высокоогнеупорным фазам ($T_{пл}$ = 1875 °C), кроме того, эта реакция сопровождается увеличением объема, вызывая уплотнение рабочей поверхности, и снижает возможность проникновения шлака.

В состав многих неформованных огнеупоров, например для монолитной футеровки желобов доменных печей, входит в качестве одного из компонентов карбид кремния, который вводят в виде порошка с размерами частиц 0,1–2,0 мм. Содержание SiC в промышленных марках колеблется от 90 до 99,5 %.

5.2.2. Дисперсные составляющие и специальные добавки

Граница раздела по дисперсности между заполнителем и матрицей для неформованных масс является условной и ее принимают в области 100 мкм. В матрицу входят цемент, высокодисперсные огнеупорные порошки и другие компоненты добавки. Высокодисперсная составляющая является своеобразной «смазкой» в системе. Она облегчает и способствует уменьшению водопотребности при заданной подвижности, что в итоге повышает плотность укладки компонентов шихты и снижает пористость изделий из неформованных огнеупоров. Специальными добавками, как правило, регулируют реологические и технологические свойства (текучесть при минимальном содержании влаги, сроки начала и конца схватывания и твердения). В современных неформованных огнеупорах (например, в бетонах) широко применяются в качестве высокодисперсной составляющей специальные виды глинозема (кальцинированный, диспергирующий и др.).

Специальные виды глинозема. Специальные виды глинозема получают из глинозема, полученного способом Байера. В зависимости от содержания Na_2O и других примесей выделяют три категории глинозема: I – нормальный прокаленный с содержанием Al_2O_3 99,0–99,5 % и Na_2O не более 0,1 %; II – низкощелочной, или реактивный, с содержанием Al_2O_3 приблизительно 99,7 % и Na_2O менее 0,1 %; III – высокой чистоты (Al_2O_3 99,99 %). Особенность глинозема этой группы состоит в том, что его получают разложением солей алюминия, а не из гидрата, полученного способом Байера. Содержание щелочей в исходном гидрате алюминия влияет на температуру образования и размер кристаллов α-глинозема. При нагреве до 1200 °С α-Al_2O_3 образует кристаллы размером менее 1 мкм; при температурах прокаливания выше 1500 °С происходит рост кристаллов до размера 2–3 мкм.

Для получения крупных кристаллов при низких температурах и повышения чистоты α-глинозема применяют добавки (минерализаторы) – соли или оксиды бора, фтора или хлора, которые вводят в процессе прокаливания гидрата глинозема. Размеры кристаллов α-Al_2O_3 при этом увеличиваются до 10–20 мкм. Кристаллы, как правило, имеют плоскую шестиугольную пластинчатую форму. Использование минерализаторов способствует снижению содержания Na_2O до 0,05 % при прокаливании за счет образования легколетучих химических соединений (боратов или хлоридов натрия).

Реактивные глиноземы – это обожженные глиноземы, имеющие удельную поверхность более 1,5 м²/г. Их получают путем измельчения низкощелочного глинозема в шаровой или струйной мельнице до

частиц размерами 1,5–3,5 мкм. Шаровая мельница имеет керамическую футеровку. Длительность измельчения гранул глинозема до размера слагающих кристаллов α-Al_2O_3 составляет более 30 ч. Свойства некоторых реактивных глиноземов фирмы Alcoa (Германия) приведены в табл. 5.5.

Существуют две разновидности реактивных глиноземов: мономодальные и мультимодальные. Глиноземы, имеющие один максимум на кривой распределения частиц по размерам, являются мономодальными и, как правило, имеют наибольшее число частиц в пределах узкого диапазона их размеров. Глиноземы с двумя и более отчетливыми пиками относятся к мультимодальным; последние более предпочтительны при изготовлении монолитных футеровок. В качестве примера на рис. 5.2 показаны дифференциальные кривые распределения частиц для некоторых видов реактивных глиноземов. Реактивность глиноземов оценивают температурой спекания брикета, предварительно сформованного под давлением 345 МПа. При этой температуре достигается теоретическая плотность образца (3,95 г/см³).

В некоторые классы реактивных глиноземов при их измельчении вводят MgO для предотвращения роста зерен α-Al_2O_3. Для производства бесцементных неформованных масс в качестве связки применяют гидратируемый глинозем – Альфабонд 300. Гидратируемый глинозем при реакции с водой образует алюмогидраты, которые при нагревании выше 1000 °С образуют мелкие кристаллы α-Al_2O_3, формирующие затем керамическую связку. Однако бетон на связке Альфабонд 300 при 1100 °С разупрочняется больше, чем аналогичный низкоцементный на

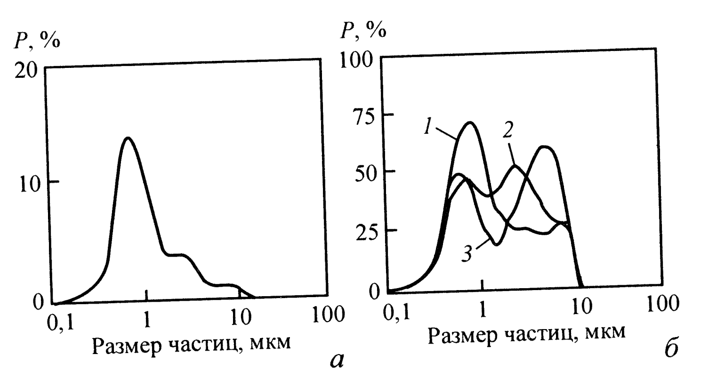


Рис. 5.2. Мономодальное (*а*) и бимодальное (*б*) распределение реактивного глинозема различных марок: *а* – CT 4000 SG-R; *1* – CTC 40; *2* – CTC 30; *3* – A 17 NE

Таблица 5.5. **Характеристика синтетических высокоглиноземистых материалов фирмы «Алкоа», используемых для матрицы бетонов**

Показатели	Реактивный глинозем				СТС 55	Дисперсный глинозем				
	CT 10SG	CTC 30	CTC 40	CTC 50		ADS 1	ADS 3	ADW 1	M-ADS1	M-ADWC
Массовая доля, %:										
Al_2O_3	99,2	99,8	99,8	99,5	90,5	80,5	78,0	80,0	91,0	96,0
Na_2O	0,40	0,09	0,08	0,15	0,12	0,15	0,15	0,15	1,40	0,10
CaO	0,05	0,02	0,02	0,03	0,10	2,00	2,00	2,00	0,02	0,02
MgO	–	0,03	0,05	0,04	8,0–9,0	–	–	–	–	–
SiO_2	0,03	0,03	0,07	0,06	0,08	–	–	–	–	–
Fe_2O_3	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04	–	–	–	–	–
B_2O_3	–	–	–	–	–	0,80	2,5–3,0	0,03	1,30	0,55
$\Delta m_{прк}$ (при 1050 °С), %	–	–	–	–	–	17,0	19,0	17,0	7,0	2,7
Удельная поверхность (по БЭТ), м²/г	1,6	3,8	4,7	4,0	4,0	–	–	–		–
Размер частиц*, мкм:										
d_{50}	3,5	1,7	1,0	1,5	1,5	2,4	2,4	2,4	2,3	2,3
d_{90}	10	5,7	6,5	8,5	8,5	6,6	6,6	6,8	7,5	7,5

*[1] Со шпинелью.
*[2] Определен с помощью оптического лазерного анализатора «Cilas HR 850».

связке диалюмината кальция; предел прочности при изгибе бетонов на этих связках составляет соответственно 1 и 20 МПа. С повышением температуры это различие уменьшается и при 1700 °С предел прочности при изгибе обоих бетонов составляет 40–45 МПа.

Высокочистые глиноземы получают разложением солей алюминия. Суммарное содержание примесей Na_2O, SiO_2 и оксидов железа не превышает 0,05 %. Характеристика высокочистых глиноземов некоторых марок приведена в табл. 5.6. Структура таких глиноземов представлена рыхлоупакованными частицами, которые склонны к образованию удлиненных цепочек, сложенных из отдельных кристаллов α-глинозема. Из-за своеобразной морфологии и низкой плотности глинозем с содержанием Al_2O_3 99,99 % плохо спекается даже при 1500–1600 °С.

Таблица 5.6. **Характеристика высокочистых глиноземов различных марок**

Показатели	Alumalux 39	Alumalux 49	RC-HP DBM
Содержание:			
Al_2O_3, %	>99,95	99,99	99,95
Na_2O, ppm	75	5	<80
SiO_2, ppm	200	60	120
$FeO + Fe_2O_3$, ppm	100	20	32
Размер частиц, мкм	0,5	0,5	0,5
Удельная поверхность, м²/г	7–10	6	7–10

Диспергирующие глиноземы – это химически модифицированные реактивные глиноземы, которые выполняют две основные функции: диспергирование частиц в неформованных (бетонных) смесях и регулирование срока начала и конца твердения. Количество диспергирующего глинозема, вводимого в неформованные смеси, составляет примерно 1 %, что соответствует примерно 10 кг на тонну бетона. В состав диспергирующих глиноземов входят органические добавки, содержание которых составляет от 10 до 20 % массы, а сам реактивный глинозем является носителем органической добавки. Применение реактивного глинозема как носителя разжижающей органической добавки облегчает ее распределение в неформованной смеси. В состав диспергирующих глиноземов вводят также вещества, регулирующие скорость твердения (ускоряющие или замедляющие). Некоторые марки диспергирующих глиноземов, производимых фирмой «Алкоа», приведены в табл. 5.5. Глиноземы марок ADS 1 и

ADW 1[1] применяют для предотвращения агломерации высокодисперсных компонентов неформованных смесей, а также для разжижения и замедления сроков твердения бетонов, марки ADW 1 – для сокращения сроков твердения. Для неформованных масс, содержащих добавки микрокремнезема, применяют диспергирующие глиноземы марок M-ADS 1 и M-ADW 1, соответственно ускоряющие и замедляющие твердение. Диспергирующие глиноземы всех марок имеют бимодальное распределение частиц по размерам. Медианный размер частиц d_{50} и диаметр частиц, соответствующий d_{90} всех глиноземов, одинаковы и составляют 2,3 и 7,5 мкм соответственно.

Кроме вышеназванных видов глиноземов фирма «Алкоа» выпускает другие разновидности глиноземов (AFL 1, AFL 13, AFL 15, AFL 30 и AFL 50), в состав которых входят алюмомагнезиальная шпинель или периклаз и комбинации шпинели и периклаза, характеризующиеся более широким зерновым составом и более крупным верхним пределом частиц. Например, содержание частиц размером более 0,25 мм колеблется в пределах от 15 до 45 % (в зависимости от марки глинозема), при этом удельная поверхность составляет 1,2–2,5 м²/г. Такие глиноземы используются в основном для бетонов, производимых по технологии InfilCast.

Микрокремнезем. Введение микрокремнезема в матрицу неформованных смесей улучшает текучесть и снижает водопотребность смесей. При взаимодействии с CaO высокоглиноземистого цемента по реакции $Ca(OH)_2 + SiO_2 = CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$ образует гелеобразные продукты, заполняющие поры в огнеупорном материале.

Микрокремнезем является отходом производства при получении ферросилиция кремния, феррохрома, ферромарганца в результате протекания высокотемпературных процессов восстановления SiO_2 углеродом и образования летучей газообразной SiO, которая при охлаждении вновь окисляется до SiO_2 кислородом воздуха и осаждается в фильтрах в виде аморфных сфер диаметром около 0,25 мкм. Содержание SiO_2 при этом находится в пределах 80–90 %. Химический состав отходов, улавливаемых фильтрами систем сухой газоочистки при получении некоторых сплавов, приведен в табл. 5.7. Микрокремнеземистая ультрадисперсная пыль содержит частицы сферической формы со средним диаметром 0,1 мкм и удельной поверхностью от 12 до 25 м²/г и выше. Насыпная плотность собранного с фильтра материала составляет 150–250 кг/м³. По фазовому составу SiO_2 представлен аморфной модификацией. Характеристики ультрадисперсных порошков микрокремнезема некоторых производств приведены в табл. 5.8.

[1] S – от слова «Sommer» (лето), W – от слова «Winter» (зима).

***Таблица 5.7.* Химический состав отходов при производстве некоторых сплавов**

Вид и марка сплава	Содержание компонента, %								
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	R_2O	SO_3	SiC	$\Delta m_{прк}$
Ферросилиций:									
ФС-90	92,0	1,5	1,5	1,0	1,5	1,0	–	–	1,2
ФС-65	80,0	3,0	2,5	3,0	0,5	2,0	2,7	3,0	3,0
ФС-45*[1]	73,0	3,6	3,5	4,5	5,0	2,3	3,0	2,0	3,5
Кристаллический кремний КР1	91,0	0,4	0,5	1,2	–	–	–	4,2	2,0
Ферросиликохром*[2] ФСХ-40	66,1	2,2	1,3	0,4	14,6	–	–	–	2,0

*[1] Содержит 0,5 % MnO.
*[2] Содержит 2,2 % Cr_2O_3.

***Таблица 5.8.* Характеристика ультрадисперсных отходов микрокремнезема различных производств**

Микронаполнители*[1]	Содержание SiO_2, %		Удельная поверхность, м²/г		Средний размер частиц, мкм	Гидравлическая активность*[3] CaO, мг/г		Насыпная плотность, кг/м³	Водопотребность, %
	в сплавах	в отходах*[2]	по адсорбции азота	по прониканию ртути		при 85 °C	при 20 °C		
Бкр	97–98	92/92	25,0	23,9	0,20	102	518	150	42
Нфс	74–98	90/90	20,2	24,5	0,25	102	500	260	40
Чфс	63–80	89/89	24,6	23,6	0,30	104	380	240	61
Ефс	41–68	70/70	44,9	37,9	0,17	101	480	160	137
Афсх	37–45	66/60	18,5	21,3	0,25	103	450	260	40
Афх	2	16/10	6,3	9,5	0,43	15	46	420	44
Зсм	20–26	34/31	4,9	5,5	0,70	25	150	620	33
Зу	–	60/24	0,3	–	20,0	15	10	800	45
Т	–	51/45	31,0	27,1	–	92	232	490	71

*[1] Бкр – отход кристаллического кремния Братского алюминиевого завода; Нфс, Чфс – отходы низкомарочного ферросилиция Кузнецкого и Челябинского заводов; Ефс – отход низкомарочного ферросилиция Ермаковского завода; Афсх – отход ферросиликохрома Актюбинского завода; Афх – отход феррохрома Актюбинского завода; Зсм – отход силикомарганца Зестафонского завода; Зу – зола-унос; Т – трепел.
*[2] В числителе – общее количество SiO_2, в знаменателе – количество аморфной модификации.
*[3] Гидравлическую активность при 85 °C определяли в 1-сут возрасте бетона, при 20 °C – в возрасте 28 сут.

В соответствии с ТУ 5743-048-02495332–96 в зависимости от содержания SiO_2 микрокремнезем выпускают следующих марок: неуплотненный (МК-85, МК-65); уплотненный (МКУ-85, МКУ-65) и в виде суспензии (МКС-85). Характеристика микрокремнезема приведена в табл. 5.9. Чистота микрокремнезема (содержание в нем SiO_2 и примесей) сильно влияет на свойства матрицы неформованного огнеупора и его различных свойств. Так, гидравлическая активность зависит от содержания SiO_2, его дисперсности и удельной поверхности микронаполнителей матрицы.

***Таблица 5.10.* Нормируемые показатели для микрокремнезема**

Показатели	Нормы для марок микрокремнезема				
	неуплотненного		уплотненного		суспензии (пасты)
	МК-85	МК-65	МКУ-85	МКУ-65	МКС-85
Внешний вид	Ультрадисперсный порошок серого цвета		Мелкозернистый порошкообразный материал серого цвета с размером агрегатов до 0,5 мм		Текучая жидкость темно-серого цвета
Массовая доля конденсированного микрокремнезема (в пересчете на сухой продукт), %, не менее	97	97	90	90	40
Массовая доля воды, %, не более	3	3	10	10	60
$\Delta m_{прк}$, %, не более	3	5	3	5	5[*1]
Массовая доля, %:					
SiO_2, не менее	85	65	85	65	85[*1]
свободных щелочей (Na_2O, K_2O), не более	2	2	2	2	2[*1]
CaO, не более	3	5	3	5	3[*1]
серного ангидрида, не более	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6[*1]
Удельная поверхность микрокремнезема конденсированного, м²/г, не менее	12	12	12	12	–
Индекс активности К[*2], %, не менее	95	90	95	90	95
Насыпная плотность микрокремнезема конденсированного сухих форм, кг/м³	150–250	150–250	280–500	280–500	–

Продолжение табл. 5.9

Показатели	Нормы для марок микрокремнезема				
	неуплотненного		уплотненного		суспензии (пасты)
	МК-85	МК-65	МКУ-85	МКУ-65	МКС-85
Плотность водной суспензии (пасты), кг/м³, не менее	–	–	–	–	1280
pH 5 %-ной водной суспензии, не менее	–	–	–	–	7

[*1] В пересчете на сухое вещество.
[*2] Определяют по формуле $K = \sigma'_{сж} / \sigma''_{сж} \cdot 100$, где $\sigma'_{сж}$ – предел прочности прочности при сжатии растворных образцов с использованием 90 % цемента и 10 % микрокремнезема (по массе вяжущего), МПа; $\sigma''_{сж}$ – предел прочности при сжатии растворных образцов с использованием 100 % цемента, МПа.

Высокотемпературным окислением или пламенным гидролизом $SiCl_4$ получают дисперсные порошки SiO_2, диаметр частиц которых находится в пределах от 10 до 60 нм. При температуре пламени 700–800 °C SiO_2 имеет удельную поверхность от 112 до 160 м²/г. Кремнеземы, получаемые по этому методу, известны как коммерческие продукты под названием «аэросил».

5.3. Вяжущие материалы

Под вяжущим веществом неформованных масс понимают дисперсионную систему, состоящую из дисперсионной фазы (тонкодисперсного огнеупорного порошка крупностью менее 0,06 мм – цемента) и дисперсионной среды (химической связки), способную твердеть, превращаясь в искусственный камень. К вяжущим веществам относится и пластичная глина, и традиционные строительные вяжущие вещества. Таким образом, формулу вяжущего можно представить следующим образом:

Вяжущее (дисперсионная система) = огнеупорный цемент (дисперсная фаза) + химическая связка (дисперсионная фаза)

По характеру твердения вяжущие классифицируют на следующие группы:

1. Гидратационные вяжущие, в которых в качестве дисперсной фазы используют цементы (высокоглиноземистый, глиноземистый, барийалюминатный, периклазовый, портландцемент) и другие вяжущие (полуводный гипс), а в качестве дисперсионной среды – воду.

2. Полимеризационные (поликонденсационные) и перекристаллизационные вяжущие, в которых связкой являются ортофосфорная кислота и ее соли, растворимое стекло, алкилкремниевые эфиры, золи и гели некоторых оксидов, магнезиальные оксихлоридные и оксисульфидные соединения и др.

3. Коагуляционные вяжущие – это огнеупорная глина, бентонит, кремнийорганические вещества (до температуры их разложения, выше – кремнийорганические вещества являются полимеризационными вяжущими).

4. Органические – смоляные, смолопековые, декстрин, термореактивные смолы.

Вид вяжущего вещества подбирают исходя из двух основных условий: объемопостоянства неформованных материалов (бетонов) и требуемой прочности во всем температурном интервале от комнатной до температур службы.

Количество вяжущего в составе бетона часто определяют компромиссными условиями. С одной стороны, чем больше вяжущего, тем прочнее материал при комнатной температуре, а с другой стороны, в этом случае образуется больше жидкой фазы при высоких температурах. Практически количество вяжущего принимают таким, чтобы при температурах службы изделий количество жидкой фазы не превышало 15 %.

К вяжущим предъявляют следующие основные требования: они должны обладать высокими адгезионными свойствами, обеспечивать высокую прочность неформованным материалам после твердения, не разупрочняться при нагревании и формировать износоустойчивую структуру материала. Комбинация цемента и химической связки образует гетерогенную вяжущую систему, наряду с которой существует и гомогенная, имеющая полимерное или коллоидное строение. Эта гомогенная система получила название связка, или неорганический клей, к которой относятся водные растворы щелочных силикатов, фосфатов, золи и другие вязкие концентрированные водные и неводные растворы неорганических полимеров.

5.3.1. Гидратационные вяжущие

Портландцемент – это гидратационное вяжущее вещество, твердеющее при увлажнении водой. Основными минералами портландцементного клинкера являются алит ($3CaO{\cdot}SiO_2$), белит ($2CaO{\cdot}SiO_2$) и алюмоферриты кальция, имеющие состав от $6CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2Fe_2O_3$ до $6CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ и образующие твердые растворы, например браунмиллерит ($4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$). В состав твердого раствора $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ входят до 3 % K_2O, 4 % MgO и 7 % SiO_2.

Минералы портландцемента активно взаимодействуют с водой с образованием гидратированных соединений. Процесс твердения минералов цементного клинкера А.А. Байков рассматривал как образование кристаллических и аморфных фаз. Особенностью предлагаемой теории являлось положение о том, что всякое твердеющее вещество обязательно проходит стадию коллоидного состояния. А.А. Байков рассматривал процесс твердения как единый кристаллохимический процесс, имеющий несколько стадий: растворение, образование коллоидных продуктов и период кристаллизации.

Позднее П.А. Ребиндером предложен механизм твердения, опирающийся на теоретические положения физико-химической механики. Согласно таким представлениям, в цементе возможно существование коагуляционных, кристаллизационных и конденсационных структур; последние образуют в результате возникновения химических связей пространственные сетки. Процесс структурообразования цементной водной суспензии, по Ребиндеру, разделен на два периода: формирование и упрочнение структуры. В цементной суспензии в результате растворения клинкерных минералов образуется пересыщенный раствор, из которого выкристаллизовываются новообразования, в результате чего образуется коагуляционная, а затем коагуляционно-кристаллизационная структура. Прочность такой структуры определяется прочностью отдельных новообразованных фаз и зон их срастания – контактов.

С учетом современных представлений процесс взаимодействия портландцемента с водой имеет следующие этапы:

1. Адсорбция молекул воды на поверхности минералов цемента.

2. Взаимодействие ионов H^+, OH^- и диполей H_2O с поверхностью кристаллических фаз и образование хемосорбированных связей.

3. Ионный обмен типа $Ca^{2+} \rightleftarrows 2H^+$ и образование структурных единиц гидратированных зародышей $Ca(OH)_2$, $CaAl_2O_3{\cdot}xH_2O$, $xCaO{\cdot}ySiO_2{\cdot}zH_2O$ и др.

4. Образование пресыщенного водного раствора ионов $Ca(OH)$, H_3SiO_4, $H_2SiO_4^{2-}$ и др.

5. Кристаллизация пресыщенных водных растворов.

Продуктами гидратации силикатов кальция в зависимости от соотношения CaO/SiO_2 в цементе являются $Ca(OH)_2$ и гидросиликаты кальция: $CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}(0{,}5–0{,}25)H_2O$, $2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}(2–4)H_2O$, $3CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}(2–4)H_2O$ и $CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$. Начало твердения портландцемента наступает не раньше, чем через 45 мин от начала затворения его водой, а конец – не позднее чем через 12 ч.

Высокоглиноземистые цементы – группа огнеупорных цементов, содержащих алюминаты кальция. Твердение происходит благодаря реакции взаимодействия минералов, содержащих алюминаты кальция с водой, в результате чего образуются нерастворимые в воде гидратные фазы. Содержание Al_2O_3 в высокоглиноземистых цементах, как правило, более 70 %, CaO – не более 28 %. Содержание примесей (Na_2O, SiO_2, TiO_2 и др.) в сумме должно быть не более 2 %. Различия в минеральных составах портландцемента и алюминатных цементах обусловлено расположением их составов на диаграмме состояния системы $CaO–Al_2O_3–SiO_2$. Для высокоглиноземистых цементов характерна область с высоким содержанием Al_2O_3 и низким содержанием CaO и SiO_2, поэтому эти цементы имеют более высокую температуру огнеупорности.

Сырьем для получения высокоглиноземистых цементов являются чистый технический глинозем и особочистый известняк. Высокочистые сырьевые материалы смешивают, подвергают совместному помолу и обжигают во вращающихся печах. Процесс синтеза осуществляют путем спекания или плавления смеси, что обеспечивает преобладание в готовом продукте (клинкере) необходимых алюминатных фаз. Количество и тип фаз алюминатов кальция, образующихся в клинкере, определяются как соотношением CaO/Al_2O_3, так и температурой синтеза, процесс протекает по схеме

$$CaO + Al_2O_3 \rightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3 \rightarrow 12CaO{\cdot}7Al_2O_3 \rightarrow CaO{\cdot}Al_2O_3 \rightarrow \rightarrow CaO{\cdot}2Al_2O_3 \rightarrow 3CaO{\cdot}6Al_2O_3.$$

Основными минеральными фазами промышленных цементов являются $CaO{\cdot}Al_2O_3$ и $CaO{\cdot}2Al_2O_3$.

По активности алюминатные фазы располагаются в следующий ряд: $12CaO{\cdot}7Al_2O_3 > CaO{\cdot}Al_2O_3 > CaO{\cdot}2Al_2O_3$.

Чистая CaO и $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ являются наиболее быстро схватывающимися фазами клинкера, содержание которых должно быть не более 10 %.

Некоторые свойства фаз высокоглиноземистого клинкера приведены в табл. 5.10.

***Таблица 5.10.* Некоторые свойства фаз высокоглиноземистого клинкера**

Фаза	Содержание, %		Истинная плотность, г/см³	Температура плавления, °C
	CaO	Al_2O_3		
CaO	99,8	–	3,25–3,28	2570
$12CaO{\cdot}7Al_2O_3$	48,6	51,4	2,69	1360–1390
$CaO{\cdot}Al_2O_3$	35,4	64,6	2,98	1600
$CaO{\cdot}2Al_2O_3$	21,6	78,3	2,91	1750–1765*
$CaO{\cdot}6Al_2O_3$	8,4	91,6	3,38	1830
Al_2O_3	–	99,8	3,98	2050

*Указан интервал разложения, °C.

Высокоглиноземистые цементы условно подразделяют на две группы: содержащие 80 и 70 % Al_2O_3; для получения последних применяют помол клинкера. Цементы с содержанием 80 % Al_2O_3 получают помолом клинкера (70 % Al_2O_3) с кальцинированным глиноземом. Высокоглиноземистый цемент, состоящий из диалюмината кальция (95–98 %), имеет следующий примерный химический состав, %: SiO_2 0,18, Al_2O_3 76,25, Fe_2O_3 1,10, MgO 0,05, CaO 21,9, щелочи 0,34. Процесс гидратации фаз высокоглиноземистого цемента начинается с взаимодействия с водой и образования ионов Ca^{2+} и $Al(OH)_3$. Первоначально гидратация происходит на поверхности частиц цемента и вызывает повышение жесткости смеси. В дальнейшем гидратация приводит к появлению большего числа кристаллогидратов и повышению прочности структуры. Процесс заканчивается образованием стабильных кристаллических фаз $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}8H_2O$ и $Al(OH)_3$. Процесс схватывания и твердения цемента в бетоне сопровождается выделением тепла. В ходе процесса выделяют время начала подъема температуры и время, за которое достигается максимальное значение температуры, соответствующее достижению прочности, достаточной для снятия опалубки.

Гидраты алюмината кальция имеют различные формы кристаллов с различным содержанием в них воды в зависимости от температуры и длительности твердения. При низких температурах (<20 °C) образуются метастабильная форма $CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}10H_2O$ и гель $Al(OH)_x$. Однокальциевый алюминат реагирует вначале с водой по схеме $CaO{\cdot}Al_2O_3 + 10H_2O \rightarrow CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}10H_2O$. Это соединение быстро переходит в более устойчивый двухкальциевый восьмиводный гидроалюминат, причем одновременно выделяется гидроксид алюминия по реакции

$$2(CaO{\cdot}Al_2O_3) + 11H_2O = 2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}8H_2O + 2Al(OH)_3.$$

Восьмиводный гидроалюминат кальция выделяется в виде пластинчатых кристаллов гексагональной системы, а гидроксид алюминия – в виде гелевидной массы. При высоких температурах твердения (>35°С) образуются стабильная форма $3CaO·Al_2O_3·6H_2O$ и гиббсит $Al_2O_3·3H_2O$ с минимальным содержанием свободной воды. Метастабильная форма $2CaO·Al_2O_3·8H_2O$ образуется в интервале 25–35 °С.

При снижении (<20 °С) или повышении (>35°С) температуры в дальнейшем метастабильный гель $CaO·Al_2O_3·10H_2O + Al(OH)_x$ переходит в стабильную форму $3CaO·Al_2O_3·8H_2O + Al_2O_3·3H_2O$. Объем гидратов при этом уменьшается примерно на 53 %. Поэтому рекомендуется твердение проводить при температурах, предотвращающих образование гелеобразных продуктов $CaO·Al_2O_3·10H_2O + Al(OH)_x$.

Процесс гидратации высокоглиноземистых цементов сопровождается выделением тепла большим, чем при гидратации портландцемента, так как гидратация высокоглиноземистого цемента протекает быстрее и активнее. Количество образующегося тепла и длительность его выделения зависят от различных факторов: активности высокоглиноземистого цемента, температуры твердения, pH и присутствия ускоряющих или замедляющих добавок в цементе. Поэтому процесс твердения контролируют путем измерения температуры в процессе гидратации цемента. Начало схватывания цемента наступает через 45–50 мин, конец – от 3 до 4 ч.

Фирма «Алкоа» производит несколько марок высокоглиноземистых цементов, характеристики которых приведены в табл. 5.11. Для производства огнеупорных бетонов предпочтительным считается высокоглиноземистый цемент марки СА-270, содержащий 73 % Al_2O_3. Он отличается высокой химической активностью и имеет бимодальное распределение частиц, что способствует уплотнению матричной системы бетона в сочетании с другими дисперсными материалами (рис. 5.3). Цементы фирмы «Алкоа», как это видно из рис. 5.3, имеют как

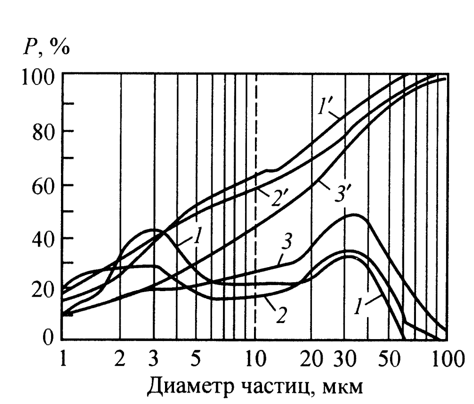


Рис. 5.3. Дифференциальные (*1–3*) и интегральные (*1'–3'*) кривые распределения частиц различных типов ВГЦ фирмы «Алкоа»:

1,1' – СА-270; *2,2'* – СА-25R; *3,3'* – СА-14S

моно-, так и бимодальное распределение. Цемент марки СА-270 содержит в основном частицы диаметром 2–4 и 20–40 мкм, СА-25R – более 20 % частиц размером менее 1 мкм.

Цемент на основе алюмината бария в сравнении глиноземистым цементом ($CaO·2Al_2O_3$) имеет ряд преимуществ: более высокоогнеупорен; стоек к термоударам в связи с меньшим ТКЛР алюмината бария; стоек в восстановительной атмосфере, особенно в СО; не чувствителен к относительно высоким температурам в процессе твердения. Кроме того, этот цемент имеет высокое сопротивление ионизации и способность к поглощению нейтронов, что допускает его использование в некоторых особых условиях.

***Таблица 5.11.* Химический состав и свойства высокоглиноземистых цементов фирмы «Алкоа»**

Показатели	Марка цемента			
	СА-14М	СА-270	СА-25R	СА-25С
Химический состав, %:				
CaO	26–28	25–27	17–19	17–19
Al_2O_3	71–73	71,5–73,5	78–80	78–80
Содержание частиц размером <45 мкм, %	80–83	85–90	80–85	82–87
Продолжительность схватывания, мин:				
начало	280	310	45	100
конец	350	480	85	180
Предел прочности при изгибе, МПа, после термообработки при температуре, °С:				
20	7–10	7,5–11,0	4,5–7,0	5,0–7,5
105	10–14	10,0–15,5	6–10	7–10
1000	4–8	5,5–8,5	5–8	5–8
Предел прочности при сжатии, МПа, после термообработки при температуре, °С:				
20	35–50	42–62	25–40	26–40
105	55–70	62–73	30–42	30–50
1000	25–40	44–56	25–39	28–40

Синтез алюмината бария осуществляют во вращающейся печи из концентратов бария (65 % BaO) и активного технического глинозема при 1700–1750 °С. Химический состав и некоторые свойства синте-

зированных цементов А и Б приведены в табл. 5.12. Фазовый состав цементов представлен алюминатом бария $BaO \cdot Al_2O_3$. При нагревании цементы расширяются на 0,4 %, т. е. их расширение примерно соответствует ТКЛР глиноземистых цементов. Теплота гидратации алюминатбариевых цементов А и Б (см. табл. 5.12) при водоцементном соотношении, равном 0,2, составляет 290 и 220 кал/г соответственно, в то время как у цемента Секар-250 она составляет 100–200, у портландцемента 70–100 кал/г. Процесс твердения алюминатбариевых цементов происходит при значительном выделении тепла, приводящего к термическому расширению и растрескиванию бетона. При избыточном введении воды затворения на поверхности бетона образуется слой водоцементного раствора, в котором происходит гидролиз цемента и на поверхности бетона образуются оксид алюминия и гидроксид бария. В присутствии CO_2 последний образует карбонат бария, который не обладает вяжущими свойствами. Поэтому бариевые цементы в отличие от глиноземистых во время твердения не должны выдерживаться во влажной атмосфере. В эти цементы следует вводить строго расчетное количество воды, а выдержку (твердение) проводить в оболочке, изолирующей цемент от воздуха.

***Таблица 5.12.* Химический состав и основные свойства алюминатбариевых цементов**

Показатели	Цемент	
	А	Б
Химический состав, мас. %:		
SiO_2	1,36	2,16
Al_2O_3	39,08	48,59
BaO	56,32	46,36
Fe_2O_3	0,57	0,67
CaO	1,55	1,45
MgO	0,27	0,31
R_2O	0,85	0,70
SO_3	0,30	0,27
$\Delta m_{прк}$	0,24	0,12
Истинная плотность, г/см^3	4,10	3,96
Огнеупорность, °С	1810–1830	1770–1790
Количество воды для замеса, %	22,6	21,1
Срок схватывания, ч–мин:		
начало	0–45	0–45
конец	0–50	0–50

Периклазовый цемент получают тонким помолом периклазового порошка до частиц размером менее 60 мкм. Периклазовый цемент твердеет при затворении подогретой до 80 °С водой и при обычной температуре – водными растворами солей $MgCl_2$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и др. Вместо периклазового порошка используют каустический магнезит. Основой твердения магнезиального цемента, получившего название «цемент Сорреля», является образование комплексных солей типа оксихлоридов $mMgO \cdot MgCl_2 \cdot nH_2O$, где $m = 1 \div 10$, $n = 10 \div 21$. При затворении MgO водными растворами $MgCl_2$ образуются гидроксихлориды магния $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$ и $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$. Первый из них является менее устойчивым соединением и постепенно переходит в трехоксидный оксихлорид. Дальнейшее превращение каустического магнезита в процессе твердения сопровождается расширением цементного камня, которое медленно нарастает и к 1,5 мес составляет 0,4 %.

Срок схватывания смеси каустического магнезита с водными растворами солей магния зависит от температуры обжига MgO и тонины помола. Обычно начало схватывания наступает не ранее 20 мин, а конец – не позднее 6 ч от начала затворения. Длительное выдерживание оксихлорида магния на воздухе приводит к образованию комплексного соединения – оксихлоркарбоната магния $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot 6H_2O$.

5.3.2. Силикатные вяжущие

В качестве силикатных вяжущих применяют жидкие стекла, этилсиликат, нейтральный кремнегель, кремне- и алюмозоль и др.

Жидким стеклом называют водный раствор силиката натрия $Na_2O \cdot nSiO_2$ (силикат-глыба). Оно подразделяется на содовое, содово-сульфатное и сульфатное. Для приготовления огнеупорных бетонов применяют все три вида стекол. Жидкие силикатные стекла характеризуют модулем SiO_2/Na_2O. Состав силиката натрия (силикат-глыбы и гранулята) представлен в табл. 5.13.

***Таблица 5.13.* Состав силиката натрия**

Показатели	Силикат натрия	
	содовый	содово-сульфатный
Содержание (на прокаленное вещество), %:		
SiO_2	71,5–76,6	71,5–73,5
Na_2O	22,5–27,5	25,3–27,3
($Fe_2O_3 + Al_2O_3$), не более	0,6	1,0
H_2SO_4 (в пересчете на серу)	0,12	0,5
Силикатный модуль	2,7–3,5	2,7–3,0

Жидкое стекло получают растворением силикат-глыбы в автоклавах или при обычном давлении и длительном кипячении тонкоизмельченной силикат-глыбы. Жидкое стекло состоит из мицеля сложного состава. Коагуляция мицеля с образованием геля обеспечивает твердение. Существуют две точки зрения на механизм твердения. По одной из них – жидкое стекло вступает в химическое взаимодействие с кремнефтористым натрием с образованием коллоидной кремниевой кислоты, которая вследствие синерезиса[1] уплотняется, образуя гель, цементирующий зерна заполнителя:

$$2Na_2O{\cdot}mSiO_2 + 2\,(m + 1)\,H_2O \rightarrow 4NaOH + 2mSi(OH)_4,$$
$$Na_2SiF_6 + 4H_2O \rightarrow 2NaF + 4HF + Si(OH)_4,$$
$$4NaOH + 4HF \rightarrow 4NaF + 4H_2O,$$
$$\overline{2Na_2O{\cdot}mSiO_2 + Na_2SiF_6 + 2\,(2m + 1)\,H_2O \rightarrow 6NaF + 2\,(m + 1)\,Si(OH)_4 + 4H_2O,}$$

где m – силикатный модуль.

Твердение происходит в результате перекристаллизации образовавшегося геля кремниевой кислоты по схеме

$$n\,[Si(OH)_4] \rightarrow [SiO\,(OH)_2]_n + n/2\;H_2O \rightarrow (SiO_2)_n + n/2\;H_2O.$$

В соответствии с другой точкой зрения – процесс твердения обусловливается не химическим взаимодействием, а коагуляцией золя кремниевой кислоты и перехода его в форму геля $(SiO_2)_n$.

Для получения неформованных огнеупоров на жидком стекле в качестве отвердителя могут быть использованы силикаты кальция: β- и γ-$2CaO{\cdot}SiO_2$ и $CaO{\cdot}SiO_2$, например в виде саморассыпающихся шлаков феррохромового производства. Жидкие стекла являются сильными плавнями, снижающими огнеупорность. Так, периклазовые бетоны на жидком стекле применяют при температуре до 1600 °С. Оксид натрия, частично мигрируя к горячей поверхности блока во время службы, испаряется и не становится плавнем. Вместе с тем оксид натрия действует как минерализатор, например в динасокварцитовых блоках.

Гидролиз этилсиликата протекает по реакции

$$(C_2H_5O)_4Si + 16H_2O \rightleftarrows H_2SiO_4 + 12H_2O + 4C_2H_5OH.$$

В качестве кислотного катализатора при гидролизе применяют концентрированную HCl в количестве 0,5–0,6 % (сверх 100 %). Образовавшаяся золь кремниевой кислоты переходит в гель, связывая зерна наполнителя в неформованных огнеупорах по схеме

$$\equiv Si–OH + HO–Si\equiv \rightarrow \equiv Si–O–Si\equiv + H_2O.$$

[1] Синерезис – выделение жидкой фазы в результате постепенного сжатия (упрочнения) коагуляционной структуры.

Кристаллизация геля начинается при температуре 1150 °С и выше.

Золи некоторых оксидов обладают вяжущими свойствами и их применяют для изготовления огнеупорных изделий бетонов, микросфер и т. д. Золи огнеупорных оксидов получают в основном методом химической конденсации. Наибольшее распространение в огнеупорной промышленности получил кремнезоль, который приготовляют нейтрализацией раствора силиката натрия кислотой, электродиализом растворов силикатов, гидролизом соединений кремния и др. Наиболее простым методом получения кремнезоля является ионообменный способ. По этому способу разбавленный водный раствор жидкого стекла с модулем Na_2O/SiO_2 = 2,8÷3,0 и концентрации SiO_2 35–40 г/л пропускают через катионообменный фильтр (ионообменная смола марки КУ-2). В процессе обмена катионов Na^+ в жидком стекле на катион H^+ из катионита получают раствор кремниевых кислот $xSiO_2{\cdot}yH_2O$, который упаривают до необходимой концентрации. Готовый раствор содержит 200–300 г/л SiO_2; pH среды 10,0–10,2; за год хранения в осадок выпадает не более 10 % SiO_2. Кремнезоль нельзя охлаждать до температуры ниже 0 °С. Максимальная устойчивость кремнезоля зависит от pH и имеет максимум при pH = 7,2÷7,5.

При длительном хранении концентрированных кремнезолей происходит укрупнение частиц золя. Для устранения образования силоксановых связей между частицами при укрупнении кремнеземистые золи стабилизируют. Это достигается путем образования ионных зарядов на частицах, что обеспечивает взаимное отталкивание частиц или путем адсорбции на поверхности частицы инертного мономолекулярного слоя вещества, которое устраняет образование силоксановых связей. Золи стабилизируют аммиаком, формальдегидом, 0,02 %-ным раствором $NaClO_2$ и др.

Частицы золя, являясь коллоидами, имеют большую удельную поверхность, что обусловливает повышенную их растворимость в дисперсионной среде (например, в воде). Реакция взаимодействия твердых частиц золя SiO_2 с водой сопровождается образованием монокремниевой кислоты $Si(OH)_4$, которая устойчива при pH = 10,5÷11,0.

Прочность огнеупорных изделий, изготовленных с использованием кремнезоля, обеспечивается за счет перехода золя SiO_2 в гель. Этот переход связан с повышением вязкости системы, а затем с ее затвердеванием (упрочнением). Твердение силикатных вяжущих обусловлено способностью кремнийсодержащих связок к полимеризации. Полимеризация связана с образованием силоксановых связей ≡Si–O–Si≡ и удалением воды по схеме

$$(HO)_3\equiv Si–OH + H–O–Si\equiv (OH)_3 \rightarrow (HO)_3\equiv Si–O–Si\equiv (OH)_3 + H_2O.$$

Процесс полимеризации зависит от pH раствора и концентрации золя. Величину pH изменяют введением добавок-отвердителей, ускоряющих или замедляющих образование геля кремнекислоты, способного к полимеризации. Со временем гели упрочняются вследствие высвобождения части жидкости из структуры и переходят в сплошное кристаллическое тело.

По другому способу золь огнеупорных оксидов получают из металлоорганических соединений. Для этого исходное металлоорганическое соединение подвергают гидролизу и получают оксиды в виде аморфных гидроксидных коллоидов. После стабилизации полученные коллоидные растворы концентрируют и используют в качестве вяжущих, а также для получения дисперсных высокоактивных оксидных порошков. Технологическая схема показана на рис. 5.4.

При удалении из геля жидкой фазы при высушивании получают ксерогель. Ксерогель – твердое тело с коагуляционной структурой, характеризующееся высокой концентрацией напряжений в гелевой сетке. Высушенные гели имеют высокую пористость и большую удельную поверхность. При повышении температуры термообработки удельная поверхность порошка снижается.

Оксидные порошки, полученные по золь-гель технологии, являются весьма активными и спекаются при более низких температурах. Например, оксид алюминия, полученный из бутилата алюминия $Al(OC_4H_9)_3$, спекается до нулевой пористости уже при температуре обжига 1200–1300 °С. Золь-гель процесс применяют для синтеза высокоогнеупорных соединений при относительно низких температурах. Так, используя металлоорганические соединения магния $Mg(OCH_3)_2$

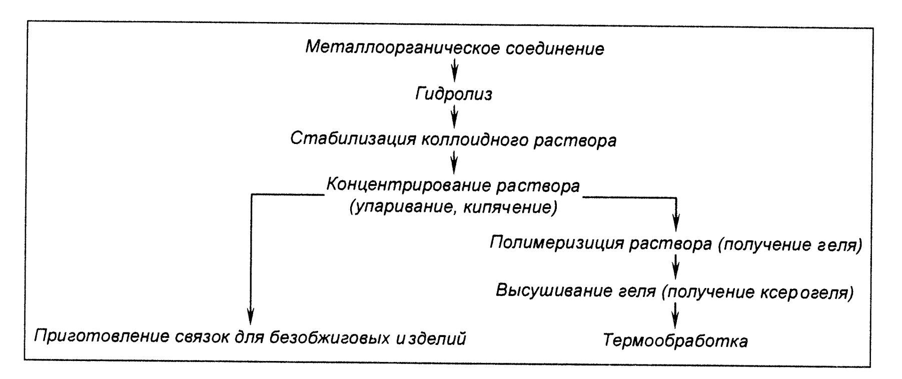


Рис. 5.4. Технологическая схема производства связок из металлоорганических соединений

и алюминия $Al[CH(CH_3)_2]_3$, получают порошки шпинели $MgAl_2O_4$ при термообработке геля при 400–500 °С.

Алюмозоль, или гидрозоль Al_2O_3, получают растворением в дистиллированной воде оксихлорида алюминия, который образуется при растворении в концентрированной HCl гидроксида алюминия с последующим упариванием раствора и имеет формулу $Al_2O_3 \cdot HCl \cdot (4{,}5–5{,}0)H_2O$. Высушенный при 300 °С алюмозоль состоит из аморфных комковатых рыхлых агрегатов, состоящих из игольчатых слипшихся частиц с размытыми очертаниями. При дальнейшем нагревании агрегаты в алюмозоле приобретают четкие очертания и при 900 °С они состоят из тонких игольчатых частиц со средними размерами 0,007×0,1 мкм. При 1000 °С частицы укрупняются до размеров 0,01×0,06 мкм и представляют собой γ-Al_2O_3. Нагрев до 1200 °С способствует формированию в золе удлиненных изометричных частиц, имеющих форму пластинок размерами 0,08–0,1 мкм, которые в дальнейшем уплотняются и образуют при 1400 °С плотные кристаллы корунда.

Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС) – это минеральные водные суспензии, получаемые преимущественно мокрым измельчением природных или техногенных кремнеземистых, алюмосиликатных и других материалов в условиях высокой концентрации твердой фазы, повышенной температуры и предельного разжижения. В зависимости от состава ВКВС и вида вводимых добавок дисперсионной средой ВКВС являются неорганические кислоты, хлориды, золи, гели. Вяжущие свойства ВКВС, например кремнезема, связаны с процессами поликонденсационного перехода силанольной связи в силоксановую по схеме

$$\equiv Si–OH + HO–Si\equiv \xrightarrow{\text{Нагрев}} \equiv Si–O–Si\equiv + H_2O.$$

Вяжущие свойства концентрированных суспензий и их получение основаны на химической природе оксидной фазы, которая оценивается величиной ионного потенциала ИП и определяется как ИП = z/r, где z – заряд (или валентность) иона; r – ионный радиус катиона. Например, $r_{Al^{3+}} = 0{,}053$ нм, $z = 3+$, тогда ИП = 3/0,053 = 56,6; $r_{Si^{4+}} = 0{,}04$ нм, $z = 4+$ и ИП = 4/0,04 = 100.

На основе ИП Пивинским предложена классификация ВКВС различного состава, позволяющая прогнозировать свойства и оптимизировать технологию (табл. 5.14).

При уменьшении ИП увеличивается доля жидкости в системе за счет роста толщины сольватной оболочки на частицах, которая способствует тиксотропному структурообразованию, и как следствие повышаются усадка при сушке и пористость изделий.

Таблица 5.14. **Характеристика классификационных групп ВКВС**

Показатели*[1]	ВКВС			
	кислые (I)	кислотно-амфотерные (II)	амфотерные (III)	основные (IV)
Исходные материалы	Кремнеземистые (SiO_2>80 %)	Систем SiO_2–Al_2O_3, SiO_2–ZrO_2	Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3–ZrO_2–SiO_2	MgO, MgO–Cr_2O_3, MgO–Al_2O_3, CaO–Al_2O_3
ИП	8,5–10,0	6,0–8,5	4–6	2–4
W_x, %	0,2–0,6	0,8–1,2	1,5–8,0	10–20
Тип вяжущих	Керамические безгидратные	Керамические безгидратные	Промежуточные	Гидратные
Характер реологического поведения*[2]	Н, Д, Т/Д	Д, Т/Д	Т/Д, Т	Т
Оптимальные условия получения	Одностадийный процесс мокрого измельчения при повышенной температуре в щелочной области pH с дополнительной стабилизацией перемешиванием		Мокрый помол или суспендирование	Кратковременное суспендирование порошков
C_V	0,60–0,80	0,60–0,75	0,45–0,60	0,30–0,60
Усадка вяжущего при сушке, %	0,05–0,4	0,2–0,8	0,5–1,5	1,0–5,0
$П_{отл}$ в высушенном состоянии, %	9–14	15–22	25–45	30–50
$σ_{изг}$ после сушки, МПа	2–12	2–5	1–15	1–25
Отношение $σ_{изг}$ термообработанного при 900 °С вяжущего к $σ_{изг}$ после сушки (без упрочнения), %	200–300	200–400	50–120	5–30
$П_д$, образующаяся при дегидратации, %	0,3–0,6	0,5–1,5	2–10	10–25
Предельная температура службы материалов на основе ВКВС, °С	1600–1700	1600–1900	1600–2000	1700–2000

*[1] W_x – объемная доля химически связанной воды; C_V – объемная доля твердой фазы; $П_{отл}$ – пористость отливки; $σ_{изг}$ – предел прочности при изгибе; $П_д$ – дополнительная пористость.

*[2] Н – ньютоновский; Д – дилатантный; Т – тиксотропный; Т/Д – тиксотропно-дилатантный

При получении ВКВС из материалов с высоким значением ИП (I и II группы) целесообразно применять мокрое измельчение при повышенных температурах в щелочной среде, а материалы с низким значением ИП – путем кратковременного суспендирования порошков в кислой среде.

Твердая фаза ВКВС, которая может быть как однородной, так и сложной, состоящей из нескольких оксидных фаз, содержит частицы, размер которых колеблется от 4–200 до менее 0,01 мкм. Частицы размером менее 0,1 мкм относятся к коллоидным и подчиняются закономерностям броуновского движения. Содержание в ВКВС коллоидного компонента влияет на механическую прочность вяжущего: чем дисперсней коллоидный компонент, тем при меньшей его концентрации достигается оптимальная прочность отливки из ВКВС (рис. 5.5).

При длительном помоле SiO_2 (кварцевое стекло) на поверхности частиц и в слоях прилегающей воды образуются различные формы кремниевой кислоты, количество которой в зависимости от длительности помола и pH среды имеет значения, приведенные ниже:

Длительность помола, ч	6	12	24
Плотность суспензии, г/см³	1,97	2,06	2,14
Количество общей кремниевой кислоты, г/л	0,23	0,52	0,62
pH суспензии	11,45	12,20	20,72

Повышение температуры помола SiO_2 до 60–80 °С увеличивает удельную поверхность частиц до 5000–6000 см²/г и растворимость диоксида кремния, а также уменьшает количество связанной воды. Концентрация ВКВС достигает 0,71–0,75. Суспензию такой концентрации получают мокрым помолом кварцевого стекла с размером

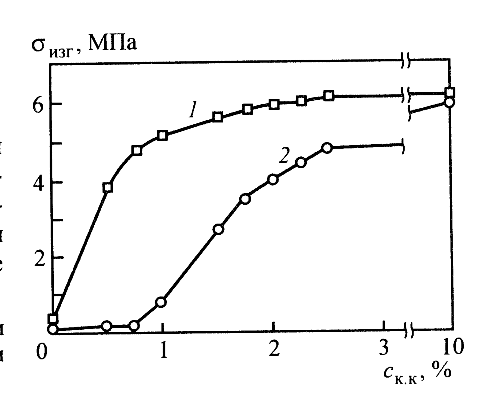


Рис. 5.5. Влияние концентрации коллоидного компонента $c_{к.к}$ в исходных суспензиях ВКВС кварцевого песка на предел прочности при изгибе $σ_{изг}$ отливок после сушки:

1 – содержание частиц размером менее 0,02 мкм; *2* – менее 0,1 мкм (по Пивинскому).

зерен не более 2,5 мм в шаровой мельнице с керамическими шарами и футеровкой. На конечной стадии помола суспензия имеет температуру 55–60 °С и содержит частицы размером менее 63 мкм. Высокая вязкость суспензии после помола объясняется тем, что образующаяся при помоле кремниевая кислота в этот момент обладает максимальной скоростью полимеризации. Поликремниевые кислоты, имеющие рыхлую структуру, механически захватывают часть жидкости, значительно уменьшая ее количество в свободном состоянии.

Разжижение ВКВС осуществляют методом стабилизации. Стабилизацию проводят путем механического перемешивания суспензии в шаровой мельнице без мелющих тел. В процессе стабилизации вязкость суспензии снижается примерно в 20 раз, повышается агрегативная и седиментационная устойчивость, удаляется воздух, захваченный при мокром помоле. Эффективность стабилизации ВКВС повышается при введении электролитов (например, жидкого стекла). Механическое перемешивание суспензии способствует повышению плотности упаковки частиц в последующих технологических операциях.

В системе высококонцентрированная суспензия – оксидный заполнитель в реакции поликонденсации принимают участие поверхностные атомы заполнителя, образуя прочные связи между суспензией и заполнителем. На контакте суспензии с заполнителем возникают также водородные связи, которые усиливают вяжущие свойства суспензии. Происходит так называемое «холодное спекание». Выдержка сформованного изделия в щелочной среде увеличивает его прочность после сушки или гидротермальной обработки.

При длительном хранении (в герметичных условиях) происходит старение ВКВС. После старения изменяются реологические свойства – из тиксотропно-дилатантной суспензия превращается в дилатантную; при этом уменьшается вязкость ВКВС. Процесс старения сопровождается ростом pH, что свидетельствует об уменьшении количества растворенной кремниевой кислоты. По этой причине длительное хранение ВКВС после измельчения и стабилизации нежелательно.

5.3.3. Фосфатные вяжущие

К фосфатным вяжущим относятся ортофосфорная кислота и соединения, содержащие фосфаты и способные твердеть при нормальных температурах или при нагревании. Скорость связывания и температура затвердевания фосфатных вяжущих веществ строго зависят от ионного потенциала катиона металла. С этой точки зрения фосфаты

делят на три группы. Группу I составляют соединения, образующиеся в системе ортофосфорная кислота (H_3PO_4) – оксиды металлов, катионы которых имеют относительно большой ионный потенциал (ИП = 6÷10). Это фосфатные соединения таких оксидов, как SiO_2, TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3 и т. п. Они затвердевают медленно и только после подогрева при температуре от 373 до 673 K. Группа II – это фосфаты, образующиеся при взаимодействии H_3PO_4 с оксидами, катионы которых имеют средние значения ионного потенциала (ИП = 4÷6): Fe_2O_3, NiO, MgO, CdO, ZnO. Эти оксиды быстро твердеют при 273 K. Группу III составляют соединения, образующиеся при комнатной температуре при взаимодействии H_3PO_4 с CaO, BaO, SrO, MnO. Эти реакции протекают мгновенно и бурно, а образующиеся продукты являются хрупкими и пористыми.

Структура фосфатов имеет много общего со структурой силикатов. Это связано с интенсивностью основных структурных элементов (SiO_4^{4-} – у силикатов; PO_4^{3-} – у фосфатов), близостью размеров тетраэдров (среднее расстояние Si–O в тетраэдрах: SiO_4^{4-} 0,162 нм, PO_4^{3-} 0,155 нм), аналогичным характером связей P–O–P, Si–O–Si, близостью размеров ионных радиусов (Si^{4+} 0,039 нм, P^{5+} 0,034 нм). На практике такая аналогия кристаллохимических параметров групп PO_4^{3-} и SiO_4^{4-} реализуется в большой близости структур фосфатов и силикатов. Например, существует полная аналогия структур SiO_2 и $AlPO_4$ (берлинит), поэтому берлинит имеет такие же полиморфные разновидности, что и кварц, различающиеся только температурами устойчивости. Поэтому тридимитовая форма $AlPO_4$ названа тридифитом, а кристобалитовая – кристобалитом. Полиморфные превращения $AlPO_4$ при нагревании происходят по схеме

$$\text{Берлинит} \xrightarrow{815\ °C} \text{Тридифит} \xrightarrow{1025\ °C} \text{Кристобафит} \xrightarrow{>1200\ °C} \text{Разложение.}$$

Температуры фазовых переходов $AlPO_4$ непостоянны и колеблются в пределах ±100 °С.

В общем процесс связующего действия фосфатов представляется довольно сложным. В смесях фосфатных связок с кремнеземсодержащими материалами происходит частичное замещение группы $[SiO_4]^{4-}$ на группу $[PO_4]^{3-}$, в которой «мостиковые» кислороды ≡P–O–P≡ имеют большую силу связи, чем в связи ≡Si–O–Si≡, а в целом группа $[PO_4]^{3-}$ более склонна к полимеризации, чем кремнекислородные тетраэдры. Водород в кислых фосфатах способен образовывать так называемые водородные связи: $Me_{(A)}$–H...$Me_{(B)}$. С одним из атомов (*A*) мостиковый водород связан значительно сильнее (за счет ковалентной связи), чем с другим (*B*); последняя связь и называется водородной, ее изображают точками. Водородная связь по прочности несколько сильнее ван-

дерваальсовской, однако она на порядок слабее ковалентной связи. Водородные связи играют важную роль в процессах ассоциации молекул, связывания и твердения. Водородная связь может существовать до 673–973 К, пока в материале содержится вода.

В процессе полимеризации соединений образуется такая структура вещества, образование которой сопровождается максимальной убылью энергии Гиббса. Реакции полимеризации без выделения побочных продуктов идут по схеме $nA \to (—A—)_n$. В результате реакции большое число малых молекул образуют полимерное вещество.

Реакции поликонденсации отличаются от полимеризации тем, что они сопровождаются побочным выделением продуктов, чаще всего воды. Эти реакции равновесны и протекают достаточно быстро с образованием оксидов полимерного строения. Например, процесс поликонденсации гидроксидов протекает по схеме

$$Me\text{–OH} + \text{HO–}Me \to Me\text{–O–}Me + H_2O.$$

Путем реакций поликонденсации образуются не только полимерные оксиды, но и полимерные соли. Например, NaH_2PO_4 при нагревании образует линейный полифосфат

$$\begin{array}{ccccccccccccc} & & & & O & & & & O & & & & O \\ & & & & \| & & & & \| & & & & \| \\ Na & — & O & — & P & — & O & — & P & — \ldots — & P & — & O. \\ & & & & | & & & & | & & | & & \\ & & & & O & & & & O & & O & & \\ & & & & | & & & & | & & | & & \\ & & & & Na & & & & Na & & Na & & \end{array}$$

Общая формула его $Na_{n+2}P_4O_{3n+1}$. Если n, т. е. степень полимеризации, высока, то эта формула принимает вид $Na_nP_nO_{3n}$, или $(NaPO_3)_n$.

Ортофосфорная кислота при нормальной температуре связывает оксиды CuO, NiO, FeO, Fe_2O_3, Mn_2O_3 и V_2O_5. Оксиды: Al_2O_3, Cr_2O_3, Co_2O_3, SiO_2, TiO_2, MnO_2, ZrO_2 связываются H_3PO_4 при нагревании в интервале 100–300 °С. Смеси с Na_2O, MgO и CaO при обычных температурах взаимодействуют бурно, образуя хрупкие структуры. При нагревании ортофосфорная кислота переходит в пиро- и метаформы и в конечном счете – в газообразный оксид фосфора:

$$2H_3PO_4 \xrightarrow{260\ °C} H_4P_2O_7 + H_2O \xrightarrow{700\ °C} 2HPO_3 + 2H_2O \xrightarrow{1500\ °C} P_2O_5 + H_2O \xrightarrow{>1500\ °C} PO.$$

Алюмофосфатные связки представляют собой коллоидные растворы алюмофосфатов, полученные в результате взаимодействия гидрата технического глинозема с разбавленной ортофосфорной кислотой. Используют три вида связок в зависимости от степени замещения водорода катионами:

1) раствор однозамещенного алюмофосфата (условное обозначение 1АФС) $Al(H_2PO_4)_3$; его готовят из смеси 14 % гидроксида алюминия (полупродукт производства глинозема марок Г-0 и Г-00) и 86 % 60 %-ной технической ортофосфорной кислоты. Плотность раствора 1,54– 1,55 г/см^3;

2) раствор двузамещенного алюмофосфатного (2АФС) $Al_2(HPO_4)_3$; его готовят из смеси 21 % гидроксида алюминия и 79 % 50 %-ной технической ортофосфорной кислоты. Плотность раствора 1,49–1,51 г/см^3;

3) раствор трехзамещенного алюмосфата (3АФС) $AlPO_4$; его готовят из смеси 22 % гидроксида алюминия и 78 % 50 %-ной технической ортофосфорной кислоты. Плотность раствора 1,55–1,56 г/см^3.

Растворы приготовляют на месте производства огнеупорных бетонов. Для этого гидрат технического глинозема размалывают в шаровых мельницах до получения частиц размером менее 60 мкм и засыпают при перемешивании в кислотоупорный реактор с разбавленной ортофосфорной кислотой. Раствор можно хранить до 2 мес. Все алюмофосфатные связки (АФС) с соотношением $P_2O_5:Al_2O_3 < 3$ метастабильны и при хранении изменяют свои свойства вследствие выпадения кристаллического осадка алюмофосфатов. При нагревании АФС теряют воду и выше 500 °С состоят из смеси $Al(PO_3)_3$ и $AlPO_4$. Выше 1000 °С $Al(PO_3)_3$ разлагается, выделяя P_2O_5 и при 1300 °С переходит в $AlPO_4$. Выше 1500 °С $AlPO_4$ разлагается на твердый Al_2O_3 и газообразный P_2O_5.

Алюмохромофосфатные связки (АХФС) обладают способностью сохранять структуру в более широком интервале температур, чем АФС. АХФС – это водный раствор смешанных фосфатов алюминия и хрома с общей формулой $Al_2O_3 \cdot xCr_2O_3 \cdot (xCrO_3) \cdot yP_2O_5 \cdot nH_2O$. АХФС могут содержать Cr^{3+} и Cr^{6+}. Последний – высокоактивен и обладает большей адгезионной способностью, но он токсичен. Добавлением к раствору восстановителя – формалина переводят Cr^{6+} в Cr^{3+}. При высушивании водных растворов АХФС в распылительных сушилках получают АХФС в виде порошка. Фазовые превращения АХФС при нагревании протекают по схеме, приведенной ниже:

Температура, °С	*Фаза*
До 200	Аморфная фаза, $AlPO_4 \cdot 3H_2O$, $3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$
200–400	Аморфная фаза
400–600	Аморфная фаза, $Al_4(P_2O_7)_3$
600–800	Аморфная фаза, $Al_4(P_2O_7)_3$, $AlPO_4$ (берлинит), $AlPO_4$ (кристобалит), $Al(PO_3)_3$

Температура, °C	Фаза
800–1000	Аморфная фаза, $Al_4(P_2O_7)_3$, $AlPO_4$ (берлинит), $AlPO_4$ (кристобалит), $Al(PO_3)_3$, $CrPO_4 \cdot 6H_2O$, β-$CrPO_4$, $Cr(PO_3)_3$
1000–1200	Аморфная фаза, $AlPO_4$ (кристобалит), $Al(PO_3)_3$, β-$CrPO_4$, α-Cr_2PO_4, $Cr(PO_3)_3$, $Cr_4(P_2O_7)_3$
1200–1400	Аморфная фаза, $AlPO_4$ (кристобалит), α-$CrPO_4$, $Cr(PO_3)_3$, $Cr_4(P_2O_7)_3$
1400–1600	Аморфная фаза, $AlPO_4$ (кристобалит), α-$CrPO_4$, $Cr(PO_3)_3$, $Cr_4(P_2O_7)_3$, α-Al_2O_3, Cr_2O_3
1600–1800	$AlPO_4$ (кристобалит), α-$CrPO_4$, α-Al_2O_3, Cr_2O_3, твердый раствор Al_2O_3+Cr_2O_3
>1800	Твердый раствор Al_2O_3+Cr_2O_3

Магнийфосфатные связки – одно-, двух- и трехзамещенные – образуются при взаимодействии H_3PO_4 с оксидом магния. Процесс взаимодействия протекает по схеме

$$MgO + 2H_3PO_4 \rightarrow Mg(H_2PO_4)_2 + H_2O,$$

$$MgO + Mg(H_2PO_4) \rightarrow 2MgHPO_4 + H_2O,$$

$$MgO + 2MgHPO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + H_2O.$$

В присутствии воды фосфаты магния образуют кристаллогидраты: однозамещенный – $Mg(H_2PO_4)\cdot 2H_2O$, двухзамещенный – $MgHPO_4\cdot 7H_2O$, $MgHPO_4\cdot 3H_2O$ и трехзамещенный – $Mg_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2\cdot 7H_2O$. В интервале 20–80 °C наиболее устойчивыми являются соединения $MgHPO_4\cdot 3H_2O$ и $Mg(H_2PO_4)_2$ с переменным содержанием воды.

Однозамещенный фосфат магния при нагревании претерпевает изменения по схеме:

$$Mg(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O \xrightarrow[-2H_2O]{130\text{–}170\ ^\circ C} Mg(H_2PO_4)_2 \xrightarrow{230\text{–}270\ ^\circ C} MgH_2P_2O_7 \xrightarrow[-H_2O]{400\text{–}470\ ^\circ C} Mg_2P_2O_{12}.$$

При 1160 °C $Mg_2P_2O_{12}$ плавится, образуя стеклообразную фазу. В интервале 1200–1800 °C стеклофаза разлагается на MgO и P_2O_5. Последний по мере его образования улетучивается и при 1800 °C и выше присутствует только MgO. Все фазовые превращения являются необратимыми. Конечным продуктом фазовых превращений $MgHPO_4$ (двухзамещенного фосфата магния) является $Mg_2P_2O_7$, который выше 1100 °C разлагается на $Mg_3(PO_4)_2$ и P_2O_5.

Глинофосфатная связка образуется при взаимодействии ортофосфорной кислоты с каолинитом. В результате взаимодействия получается ряд соединений в зависимости от температуры реакции

и отношения Al_2O_3/P_2O_5. Взаимодействие начинается при 60–80 °C и протекает медленно с образованием тетраортофосфата алюминия. С повышением температуры и началом дегидратации каолинита процесс ускоряется. Образование только ортофосфата алюминия $AlPO_4$ получается при молярном соотношении $Al_2O_3 / P_2O_5 \geq 1$, силикофосфата $SiO_2\cdot 2P_2O_5$ и тетраалюмофосфата $Al_4(P_2O_7)_3$ – при $Al_2O_3 / P_2O_5 < 1$. Дегидратация и кристаллизация образовавшихся фосфатов заканчиваются в интервале 800–1000 °C после полной дегидратации каолинита. Плавление силикофосфатов происходит в интервале 1120–1290 °C. Наиболее интенсивно расплавленные силикофосфаты и тетраалюмофосфаты разлагаются с выделением газообразного P_2O_5 при 1400–1500 °C. Ортофосфат алюминия в этих условиях не плавится и разлагается значительно медленнее. Фосфатные связки при одновременном присутствии глиноземосодержащих добавок при $Al_2O_3 / P_2O_5 \geq 2$ замедляют перерождение кварца в кристобалит.

Натрийфосфатные связки – ортофосфат натрия Na_3PO_4, триполифосфат натрия $Na_5P_3O_{10}$, гексаметафосфат натрия $(NaPO_3)_6$ – в товарном виде представляют собой сухие растворимые в воде порошки. Они подразделяются на полифосфаты с общей формулой $Na_{n+2}P_nO_{3n+1}$ и метафосфаты с общей формулой $(NaPO_4)_n$, где n от 1 до 10^6. Вяжущие свойства определяются анионной частью натрийфосфатов и степенью полимеризации.

Железофосфатные связки представлены фосфорными соединениями двух- и трехвалентного железа $Fe_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$, которые совместно с игольчатыми кристаллами стрингита $FePO_4\cdot 2H_2O$ и кислого фосфата железа $FeH_3(PO_4)_2$ армируют материал, обеспечивая его высокие прочностные свойства. В зависимости от концентрации P_2O_5 в растворе $FePO_4\cdot 2H_2O$ выпадает в виде стрингита или метастрингита, который при нагревании претерпевает следующие изменения: $FePO_4\cdot 2H_2O \xrightarrow{140\text{–}210\ ^\circ C} FePO_4 \xrightarrow{550\ ^\circ C} FePO_4$ (структура тридимита) $\xrightarrow{650\ ^\circ C} FePO_4$ (структура низкотемпературного кварца) $\xrightarrow{707\ ^\circ C} FePO_4$ (структура высокотемпературного кварца) $\xrightarrow{1230\ ^\circ C}$ расплав. Структура $FePO_4$ подобна структуре кремнезема, поэтому и модификационные превращения $FePO_4$ проходят аналогичным образом. Конечным продуктом твердения вяжущего на основе Fe_2O_3–H_3PO_4 является средний фосфат железа $FePO_4\cdot 2H_2O$, а при твердении вяжущего на основе FeO – смесь фосфатов железа $Fe_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$ и $FePO_4\cdot 2H_2O$.

Устойчивость железофосфатных связок зависит от молярного соотношения P_2O_5/Fe_2O_3. При $P_2O_5/Fe_2O_3 \leq 2{,}8$ их устойчивость не превышает 25 сут. Раствор, устойчивый более 100 сут, получается при

P_2O_5/Fe_2O_3 = 2,8÷3,5. Разбавленные растворы фосфатов более устойчивы, чем концентрированные. При нагревании железофосфатный раствор претерпевает следующие изменения:

$$\text{Железофосфатный раствор} \xrightarrow[-H_2O]{165\ ^\circ C} Fe(H_3PO_4)_3 \xrightarrow[-1{,}5H_2O]{250\text{–}320\ ^\circ C} \text{Аморфная фаза} \xrightarrow[-H_2O]{600\ ^\circ C}$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{600\ ^\circ C} Fe(PO_3)_3 \xrightarrow{730\ ^\circ C} Fe(PO_3)_3 \xrightarrow{1150\text{–}1300\ ^\circ C} FePO_4.$$

Взаимодействие фосфатных связок с некоторыми оксидами связано с образованием новых химических соединений, полимеризацией и поликонденсацией. Глубина протекания этих процессов определяется основностью оксидов огнеупорного цемента, дисперсностью цемента, составом фосфатных связок, их концентрацией и температурой. Некоторые данные о поведении фосфатных вяжущих с оксидами приведены в табл. 5.15.

5.3.4. Сульфатно-хлоридные вяжущие

Сульфатно-хлоридные вяжущие (СХВ) представляют собой дисперсионные системы, состоящие из периклазового цемента (тонкомолотого периклазового порошка) и химической связки, в качестве которой используют гидратные соли серной и соляной кислот – преимущественно $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и др. Соли ускоряют процесс гидратации MgO и образуют на поверхности зерен периклаза игольчатые кристаллы оксисульфата магния $Mg_3(OH \cdot SO_4)_2 \cdot nH_2O$ и оксихлорида магния $Mg_3(OH \cdot Cl_2)_2 \cdot nH_2O$, которые повышают прочность образцов из периклазового цемента в 3–4 раза по сравнению с прочностью образцов, сформованных с добавкой одной воды.

В системе $MgO–MgSO_4–H_2O$ от 30 до 120 °С образуются 4 соединения: $5Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot (2–3)H_2O$, $3Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 8H_2O$, $Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 5H_2O$ и $Mg(OH)_2 \cdot 2MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Ниже 35 °С стабильно второе из них. По многим свойствам оксисульфат и оксихлорид магния похожи друг на друга; оксисульфат магния, однако, менее чувствителен к воздействию высоких температур.

5.3.5. Органические вяжущие

Органические полимеры с поперечными связями относятся к термореактивным материалам. При повышении температуры они тверде-

Таблица 5.15. **Поведение фосфатных вяжущих при нагревании**

Температура, °С	$SiO_2+H_3PO_4$	SiO_2+ $+Al(H_2PO_4)_3$	$Al_2O_3+H_3PO_4$	Al_2O_3+ $+Al(H_3PO_4)_3$	Al_2O_3+ $+Mg(H_2PO_4)_2$	Алюмосиликатный цемент + $+ H_3PO_4$	MgO(CaO) + $+ (NaPO_3)_n$	Каолинитокварцевый цемент + $+ H_3PO_4$
До 200	Нет взаимодействия	$Al(H_2PO_4)_3$			$MgH_2P_2O_7$	Нет взаимодействия	Аморфная фаза, $Na_2CaP_2O_7 \cdot nH_2O$, $Na_2CaP_2O_7$	$AlPO_4$ (кристобалит)
200–400	$SiO_2+H_3PO_4 \rightarrow$ $\rightarrow SiP_2O_7$	Аморфная фаза			$Mg(PO_3)_2 \cdot H_2O$	α-SiP_2O_7	$Na_2CaP_2O_7$	$AlPO_4$ (кристобалит)
400–600	$SiO_2+H_3PO_4 \rightarrow$ $\rightarrow SiP_2O_7$	$Al(PO_3)_3$			$Mg(PO_3)_2$	α-SiP_2O_7	$Na_2CaMg(PO_4)_2$	$AlPO_4$ (кристобалит)
600–800	$SiP_2O_7 \rightarrow$ $\rightarrow SiO_2+$ $+P_2O_5$	$Al(PO_3)_3$			$MgO \cdot Al_2O_3+$ $+AlPO_4$	α-SiP_2O_7	$Na_2CaMg(PO_4)_2$	$AlPO_4$ (кристобалит)
800–1000	$SiP_2O_7 \rightarrow$ $\rightarrow SiO_2+$ $+P_2O_5$	$AlPO_4$ (берлинит)			$MgO \cdot Al_2O_3+$ $+AlPO_4$	α·$Si_2P_2O_5$	$Na_2CaMg(PO_4)_2$	$AlPO_4$ (кристобалит)
1000–1200	$SiP_2O_7 \rightarrow$ $\rightarrow SiO_2+$ $+P_2O_5$	$AlPO_4$ (берлинит + тридимит)			$MgO \cdot Al_2O_3+$ $+AlPO_4$	β·$Si_2P_2O_7 \xrightarrow{1290\ ^\circ C}$ $\rightarrow$ расплав	$NaCaPO_4$	$AlPO_4$ (кристобалит)
1200–1400	$SiP_2O_7 \rightarrow$ $\rightarrow SiO_2+$ $+P_2O_5$	$AlPO_4$ (тридимит + +кристобалит)		$AlPO_4$ (берлинит + + тридимит)	$MgO \cdot Al_2O_3+$ $+AlPO_4$	$AlPO_4$ (кристобалит)	$NaCaPO_4$	$AlPO_4$ (кристобалит)
1400–1600	$SiP_2O_7 \rightarrow$ $\rightarrow SiO_2+$ $+P_2O_5$	$AlPO_4$ (кристобалит)				$AlPO_4 \rightarrow Al_2O_3+$ $+ P_2O_5\uparrow$	$NaCaPO_4$	$AlPO_4 \rightarrow Al_2O_3+$ $+P_2O_5\uparrow$
1600–1800	SiO_2	SiO_2+стекло	$AlPO_4$ (кристобалит)		$MgO \cdot Al_2O_3$ + $+ AlPO_4$	–	$NaCaPO_4$	–
>1800	Стекло SiO_2 с Al_2O_3	Стекло SiO_2	Al_2O_3	Al_2O_3	$MgO \cdot Al_2O_3$, Al_2O_3	–	$Ca_3(PO_4)_2$ MgO, CaO	–

ют и связывают таким образом зерна заполнителя. К термореактивным органическим соединениям относятся бакелит, фенолоформальдегидная смола, карбамидная смола, пек и т. п. Другой характер твердения имеют кремнийорганические полимеры. В них при взаимодействии с кремнистым заполнителем связи С–С заменяются на связи Si–O, которые прочнее первых на 60 %.

5.4. Формирование структуры и свойств неформованных огнеупоров

По своим свойствам неформованные материалы, затворенные связкой, занимают промежуточное положение между жидкостями и твердыми телами. От истинно вязких жидкостей они отличаются некоторой прочностью структуры, или структурной вязкостью, возникающей благодаря силам вязкого трения; от твердых тел – отсутствием упругой формы.

Составы неформованных огнеупорных материалов имеют высокую степень полидисперсности, которая определяется как технологическими, так и эксплуатационными требованиями. Структуру и свойства неформованных масс регулируют выбором оптимального зернового состава, который влияет на усадку при термообработке и службе, термостойкость, температурную зависимость прочностных характеристик. В составе неформованных огнеупоров присутствуют крупные и мелкие фракции. Крупная фракция содержит заполнители на основе корунда, шпинели, табулярного глинозема, электроплавленого корунда, периклаза, муллита и других материалов. Под крупной фракцией подразумевают порошки, размер которых находится в интервале от 60 мкм до 6–12 мм, доля которых в неформованных огнеупорах составляет 65–75 %. Мелкая фракция составляет оставшуюся часть; ее еще называют матрицей. Она включает такие тонкомолотые материалы, как тонкомолотую составляющую, полученную из материала заполнителя, реактивные и дисперсные глиноземы, глиноземистый и высокоглиноземистый цементы и другие добавки, регулирующие реологические свойства (микрокремнезем, адгезивы и т. п.). Таким образом, структура современных неформованных огнеупоров включает три составные части: заполнитель, матрицу и адгезивы, в которые при смешении у потребителя добавляют воду.

Принцип, которым руководствуются при выборе количества и размера фракций составляющих, – это наиплотнейшая упаковка фракций (зерен) в готовом изделии или футеровке. Принцип наиплотнейшей

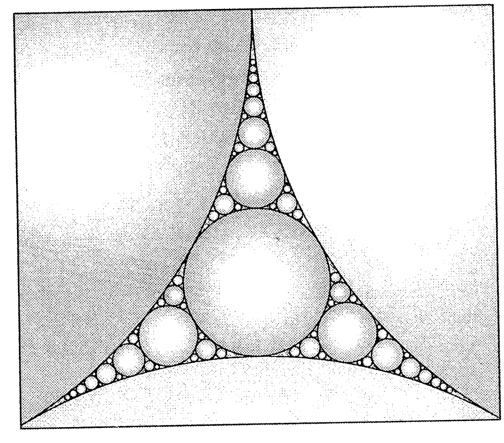


Рис. 5.6. Принцип идеальной упаковки шаров

упаковки виден из рис. 5.6: соотношение отдельных фракций (зерен) строго определено и зависит от максимального размера исходного зерна. На практике такую схему укладки зерен реализовать сложно, так как применяемые порошки не имеют сферической формы. Поэтому выбор количества отдельных фракций и размеры зерен определяют как расчетным, так и опытным путем.

Для получения минимальной пористости чаще всего применяют смеси непрерывного состава, которые являются более технологичными по сравнению со смесями дискретного состава, и снижают водопотребность неформованных материалов при сохранении технологических параметров. Расчет количества отдельных фракций заполнителя, как и в производстве огнеупорных изделий, производят по формулам Фуллера, Андреасена и Баломея, т. е. для зерновых составов с непрерывным распределением твердых фаз. В случае дискретного зернового состава (керамобетоны, саморастекающиеся бетоны) при его оптимизации используют уравнение Фурнаса, графическая зависимость которого показана на рис. 5.7 для бетонов с разным зерновым составом. Например, для огнеупорного бетона с d_{max} = 4,8 мм содержание частиц размером менее 74 мкм должно составлять 37,6 %, менее 0,5 мкм 4 %.

Формирование прочных структур неформованных огнеупоров начинается с процесса смешения исходных компонентов в определенной последовательности и оптимальной продолжительности этого процесса. Образовавшаяся при смешении коагуляционная структура массы при дальнейшей ее переработке (укладке, сушке и обжиге) переходит в конденсационно-кристаллизационную структуру неформованного огнеупора (бетон, торкрет-масса и т. п.). Скорость этого перехода зависит от назначения масс: в одном случае необходимо продолжительное время сохранить коагуляционную структуру (формуемые массы, литые и трамбованные массы, предназначенные для транспортирования), в другом – эту структуру требуется быстро перевести в конденсационно-кристаллизационную (прессование и трамбование

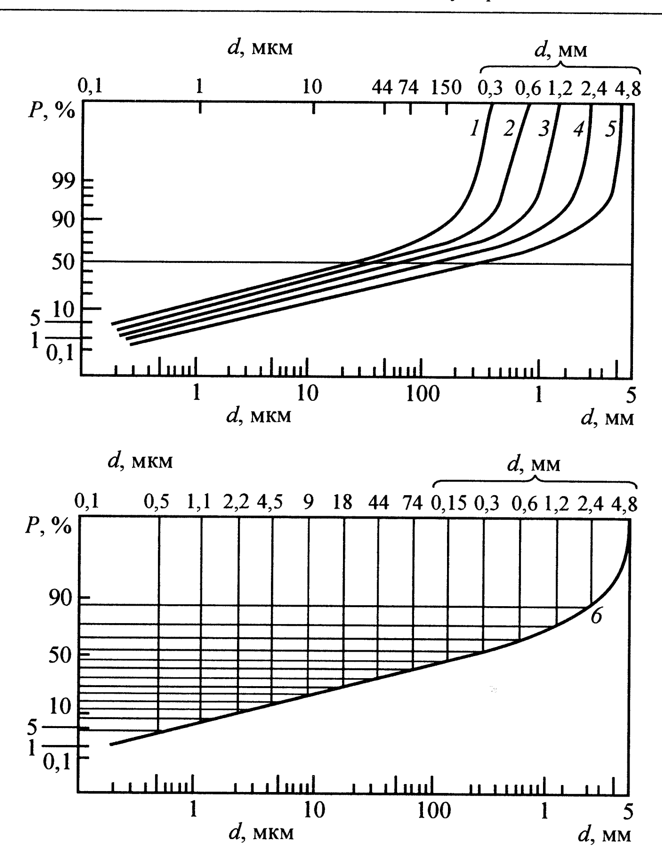


Рис. 5.7. Интегральные кривые зернового распределения, соответствующие максимальной плотности упаковки смесей, по Фурнасу, при условии d_{max}, равном 0,3 (*1*), 0,6 (*2*), 1,2 (*3*), 2,4 (*4*) и 4,8 мм (*5*), и аналогичная детализированная кривая для бетонной смеси с d_{max} = 4,8 мм (*6*)

масс при быстром изготовлении изделий). Смешение – важнейший рабочий процесс при приготовлении неформованных смесей. Для этой цели в огнеупорной промышленности применяют смесители фирмы «Айрих» типа R с наклонно установленным смесительным резервуаром и быстро вращающимся завихрителем. При помощи этих смесителей можно однородно перемешивать добавки в незначительном количестве (ppm-диапазон). Кроме того, смесители обеспечивают хорошую воспроизводимость, а также позволяют смешивать плотные

материалы с легкими добавками. Равномерное распределение легких по массе и малых по количеству веществ во всей порции массы не всегда просто. Многие смесители не справляются с проблемой получения гомогенного смешивания легких и тонкодисперсных веществ, таких как микрокремнезем или ультрадисперсный порошок. Введение добавок в очень малых количествах в зернистые материалы фракций мельче 6 или мельче 15 мм затруднительно. Получаемая смесь неоднородна, концентрация компонента в одном и отсутствие его в другом месте отражаются на процессе твердения бетона. Выбор типа смесителя имеет большое значение в технологии неформованных огнеупоров. Ниже приведена вместимость смесителей промышленного назначения фирмы «Айрих»:

Типоразмер	R08	R09	R11	R15	RV15	R19	RV19
Вместимость, л	75	150	250	500	750	1125	1500

В процессе укладки неформованной смеси сначала происходит усиление механического сцепления частиц, в дальнейшем сцепление увеличивается под действием капиллярных сил, молекулярного притяжения водных оболочек и увеличения числа точечных контактов между твердыми частицами. Между этими видами взаимодействия нет определенного соотношения, они на всех стадиях формирования структуры изменяются по величине.

Наиболее сильное влияет на формирование структуры неформованных огнеупоров зерновой состав матричной фазы и, в частности, присутствие в их составе ультрадисперсных частиц (<0,1 мкм). Например, по данным Пивинского, в керамобетоне, состоящем из 30 % вяжущего (<100 мкм) и 70 % заполнителя (0,1–10 мм), вся удельная поверхность частиц распределена следующим образом: на долю вяжущего приходится 99,7 %, заполнителя – примерно 0,3 %. Максимальный вклад в удельную поверхность бетона (~50 %) вносит коллоидный компонент (<0,1 мкм), содержание которого составляет только 0,6 % (рис. 5.8).

Частицы цемента (вяжущего) и тонкомолотые добавки, составляющие матрицу, отличаются малыми размерами и большой удельной поверхностью, в результате чего при введении в нее воды получается смесь с высокой поверхностью раздела твердое тело – жидкость, в которой действуют силы адсорбционного, молекулярного и капиллярного взаимодействия, придающие смеси связность и подвижность. Образование твердого тела с определенными механическими свойствами связано с возникновением кристаллизационно-конденсационной структуры в результате непосредственного срастания кристалликов

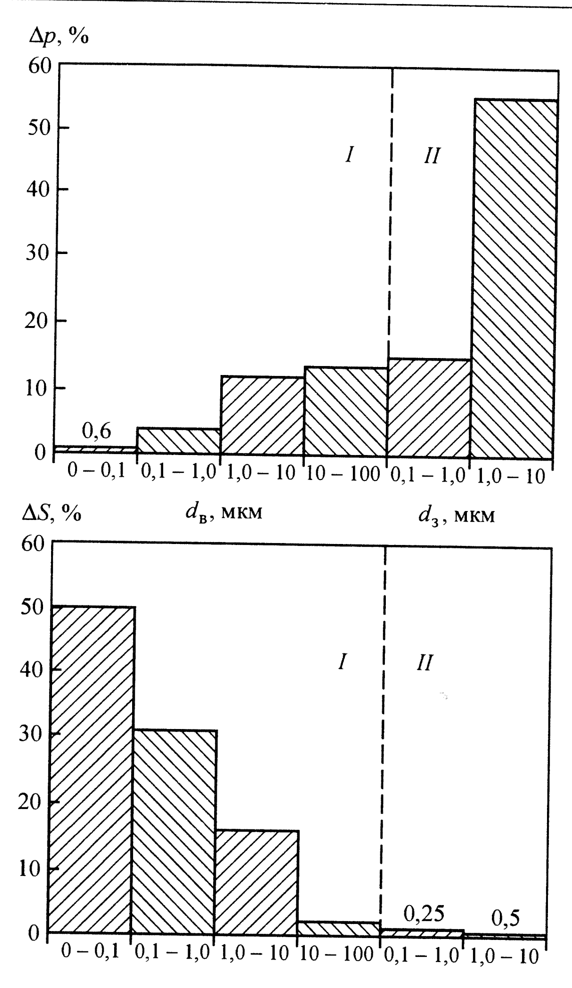


Рис. 5.8. Удельный вклад (Δp, ΔS) различных фракций вяжущего (область *I*) и заполнителя (область *II*) в массовый состав *p* и удельную поверхность твердой фазы *S* керамобетона; $d_в$ и $d_з$ – размер частиц вяжущего и заполнителя соответственно; цифры над линиями – массовая доля коллоидного компонента, %

в поликристаллическое твердое тело. Реакционная способность высокодисперсных частиц (<0,1мкм) определяется энергией Гиббса и приращение энергии Гиббса ΔG_g с увеличением дисперсности частиц выражается уравнением:

$$\Delta G_g = 2\sigma_1 V/r, \tag{5.1}$$

где σ_1 – поверхностная энергия частиц; V – молярный объем; r – радиус частиц цемента.

Механизм структурообразования неформованных огнеупоров на высокоглиноземистом цементе как с низким, так и сверхнизким его содержанием, определяется процессами гидратации, в то время как структурообразование керамобетонов – тиксотропным загустеванием, частично обезвоживанием. Процесс твердения протекает преимущественно по контактно-полимеризационному механизму.

Эффективными регуляторами структуры и свойств неформованных огнеупоров являются химические добавки. Воздействуя на поверхностные явления и микроструктуру, добавки позволяют управлять свойствами неформованных смесей и способствуют получению оптимальных структуры и свойств готовых изделий и футеровок.

5.5. Реология неформованных огнеупоров

Неформованные огнеупоры являются неньютоновскими жидкостями, в которых в зависимости от состава, концентрации и других факторов проявляются дилатантные, тиксотропные свойства и сложные течения. Тиксотропия сильно влияет на текучесть неформованных смесей, так как изменяется их эффективная вязкость. В общем случае скорость течения смесей изменяется в зависимости от приложенного напряжения сдвига и выражается формулой $P = \eta_{эф}\dot{\varepsilon}^n$, где P – напряжение сдвига; $\eta_{эф}$ – эффективная вязкость; $\dot{\varepsilon}$ – скорость течения; n – постоянная. При $n = 1$ выражение подчиняется закону Ньютона, а при $n \neq 1$ текучесть имеет аномальный характер, поэтому неформованные смеси, у которых $\eta_{эф}$ уменьшается с увеличением давления P, называются тиксотропными, а при обратной зависимости – дилатантными.

Структурированные системы, к которым принадлежат огнеупорные неформованные массы, не подчиняются уравнению Ньютона. Течение структурированной системы начинается только под некоторым давлением P_k (пределом текучести), когда наступает разрушение структуры. Такое течение называют бингамовским, или пластическим. Тиксотропия зависит от поверхностного натяжения и поверхностной энергии жидкой и кристаллической фаз. Чем меньше расстояние между фазами в структуре тела, тем меньше тиксотропия. Неполярные жидкости поляризуются меньше, вследствие чего тиксотропия имеет наибольшее значение. Для тиксотропии важна также величина зерен (частиц).

Абсолютные значения модуля сдвига, предела прочности для сконструированной системы значительно меньше по сравнению с упругими свойствами твердых тел, и их обычно не учитывают, а рассматривают только структурную (пластическую) вязкость, которая является сравнительно высокой и измеримой величиной. В сконструированных системах граница между твердым и жидким телом не является резкой и носит кинетический характер. По закону Гука величина упругой деформации ε равна: $\varepsilon = p/E$, где p – напряжение сдвига; E – модуль упругости сдвига. Скорость деформации запишется так: $v = \varepsilon/\tau$, где τ – время. Скорость деформации также пропорциональна напряжению сдвига p, т. е. $\varepsilon/\tau = p/\eta$, где η – вязкость. Подставляя в последнее выражение значение величины упругой деформации, по Гуку, получим: $\eta/E = \theta$, или отношение двух констант – вязкости η и жесткости E (сопротивляемости изменению формы) является периодом релаксации θ, т. е. $\theta = \eta/E$.

Релаксация – явление постепенного рассасывания упругих напряжений сдвига при постоянной первоначальной заданной деформации. Релаксация является универсальным самопроизвольным процессом, протекающим во всех реальных телах без всякого внешнего воздействия. Период релаксации – это время, в течение которого упругое напряжение спадает на определенную заметную величину. Величина θ у жидкости и твердых тел существенно различается и является константой для данной жидкости или твердого тела. Следовательно, период релаксации является основной константой, объединяющей свойства твердого тела и жидкости.

Получение плотного и высокопрочного огнеупорного материала из неформованной смеси сводится к тому, что при наименьшей влажности она обладает подвижностью и удобоукладываемостью, которые достигаются путем механического разрушения (например, вибрацией) и введением малых поверхностно-активных добавок. Эти добавки, адсорбируясь на центрах кристаллизации гидратных образований, замедляют рост этих центров и формирование кристаллизационной структуры, а вместе с тем и нарастание прочности на начальном этапе. Малые добавки пластификаторов, покрывающие частицы тончайшими пленками, препятствуют агрегированию высокодисперсных частиц, замедляют начальные процессы и способствуют наибольшему уплотнению структуры в процессе изготовления и укладки неформованных смесей.

Реология водных шликеров основана на концепции Гельмгольца о двойном электрическом слое. Поверхность частиц адсорбирует ионы из электролита, но общая нейтральность обеспечивается диффузионным слоем противоположных ионов, окружающих заряженную поверхность. Изменение вязкости суспензии в этом случае регулируется силами притяжения или отталкивания, действующими на поверхности частиц. Преобладание сил притяжения приводит к образованию хлопьев, комков цемента, что значительно уменьшает подвижность бетона. Преобладание сил отталкивания между частицами ведет к диспергированию и увеличению подвижности и растекаемости бетона.

В огнеупорной промышленности наиболее часто применяют полиакрилатные либо поликарбоксилатные пластификаторы. Механизм действия полиакрилатов заключается в электростатической стабилизации. Полимер, несущий отрицательный заряд, оседает на положительно заряженной поверхности частиц цемента. Поверхность частиц становится отрицательно заряженной, что приводит к их взаимному отталкиванию. Вода затворения, которая расходовалась на агломерацию частиц, становится свободной, повышая текучесть бетона. Поликарбоксилатные пластификаторы, например Castament FS 20 (производство компании SKI GmbH, Германия), действуют по принципу электростатической и сферической стерической стабилизации. Стерическая стабилизация возникает вследствие появления длинных боковых цепей, в результате чего адсорбционный слой вокруг цементных частиц становится неравномерным и уменьшается взаимное трение частиц. Пластификатор Castament FS 20 содержит анионные и неанионные боковые цепи, в результате чего возникает электростатический эффект, ведущий к взаимному отталкиванию частиц. Пластификатор эффективно работает в сочетании с микрокремнеземсодержащим раствором с ультранизким и низким содержанием цемента; при этом содержание воды в растворе оптимальной текучести составляет 4,0–4,5 %. Современные неформованные массы, как правило, содержат ограниченное количество воды, поэтому процессы формирования структуры при введении реологических добавок являются сложными.

Качество неформованных огнеупоров, например бетонов, предложено оценивать по их растекаемости с помощью конуса (рис. 5.9). При испытании на растекаемость конус убирается после 10, 30, 60, 90 и 120 мин выдержки, после того как в смесь добавлена вода, с по-

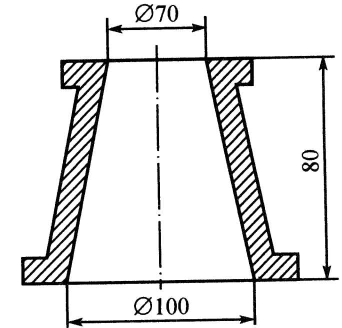


Рис. 5.9. Конус для определения растекаемости бетонной смеси

следующим измерением диаметра растекшегося конуса. Во время выдержки необходимо поддерживать постоянной температуру бетона и окружающей среды (например, 20 °C), так как ее изменение влияет на реологические свойства и растекаемость смеси.

Влияние некоторых технологических параметров: влажности, температуры и концентрации дисперсных глиноземов (ADS 1 и ADW 1) на растекаемость бетона, содержащего табулярный глинозем Т-60 (78 %), реактивный глинозем СТС-50 (17 %) и цемент СА-270 (5 %), приведено в табл. 5.16–5.18.

Таблица 5.16. **Зависимость растекаемости бетона от содержания в нем воды при постоянном количестве ADS 1 (0,5 %) и ADW 1 (0,5 %)**

Выдержка, мин	Растекаемость, см, при содержании воды, %			
	4,7	4,2	4,0	3,7
10	28,5	24,3	20,0	0*
30	28,0	24,5	20,5	–
60	27,2	23,5	19,6	–
90	Отсутствует			–

* 0 – растекаемость отсутствует.

В данном случае добавки ADS 1 и ADW 1 являются регуляторами реологических свойств неформованной смеси, обеспечивая максимальную текучесть при минимуме содержания влаги.

При небольшом изменении соотношения компонентов ADS 1/ADW 1 (см. табл. 5.17) на 0,25 % время текучести может либо увеличиваться с 60 до 90 мин, либо уменьшаться до 30 мин.

Таблица 5.17. **Зависимость растекаемости бетона от отношения содержаний в нем ADS 1 и ADW 1 при постоянном количестве воды (4,7 %)**

Выдержка, мин	Растекаемость, см, при ADS 1/ADW 1, равном		
	0,5/0,5	0,25/0,25	0,75/0,75
10	28,5	29,0	30,0
30	28,0	28,0	29,0
60	27,2	0*	29,5
90	0*	–	27,0
120	–	–	0*

* 0 – растекаемость отсутствует.

Реологические характеристики неформованных масс изменяются при использовании вибрации. Бетонная смесь на различных стадиях уплотнения характеризуется разными реологическими свойствами. Выделяют три стадии виброуплотнения бетонной смеси (рис. 5.10), каждая из которых имеет широкий временно́й интервал. Скорость перехода смесей в конечное реологические состояние определяется режимом колебаний или интенсивностью вибровоздействия. Каждому реологическому состоянию смеси соответствует определенный оптимальный режим уплотнения.

Реологические свойства бетонных смесей определяют параметры виброформования: амплитуду A и частоту колебаний. Чем выше жесткость бетонной смеси, тем больше амплитуда колебаний A (рис. 5.11). По мере повышения жесткости смеси увеличивается амплитуда колебаний ($A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$) и уменьшается пористость сформованного изделия ($П_1 \rightarrow П_2 \rightarrow П_3$).

В процессе формования сначала происходит усиление механического сцепления частиц. В дальнейшем сцепление увеличивается под действием капиллярных сил, молекулярного притяжения водных оболочек, точечных контактов твердых частиц. Между этими видами сцепления нет определенной переходной зоны; они имеются на всех стадиях формования, но в различных соотношениях. При большом

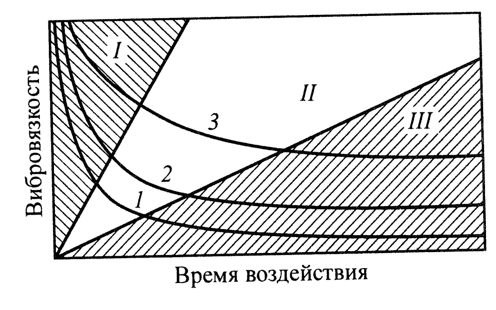


Рис. 5.10. Зависимости вибровязкости от продолжительности вибровоздействия при различных режимах уплотнения:

1 – с вертикальными и горизонтальными колебаниями; *2* – с горизонтальными колебаниями; *3* – с вертикальными колебаниями

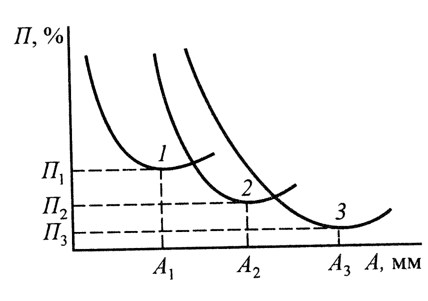


Рис. 5.11. Зависимость открытой пористости $П$ бетонов от амплитуды A колебаний в процессе виброформования из смесей с пониженной (*1*), средней (*2*) и высокой жесткостью (*3*)

Таблица 5.18. **Зависимость растекаемости бетона от температуры и соотношения ADS 1/ADW 1 при постоянном количестве воды (4,2 %)**

Показатели	Растекаемость, см, при температуре, °С		
	7	20	35
ADS 1/ADW 1	0/1,0	0,5/0,5	1,0/0
Выдержка, мин:			
10	21,7	24,3	24,5
30	21,4	24,5	23,0
60	21,1	23,5	0*
90	20,7	0*	–
120	21,0	–	–
150	0*	–	–

* 0 – растекаемость отсутствует.

количестве тонкозернистых фракций избыток жидкой фазы вызывает при смешении гранулирование и комкование массы и препятствует равномерному распределению по объему мелких фракций. Поэтому важно установить оптимальное количество жидкой фазы с учетом связности и уплотняемости порошка.

В формовочной смеси содержатся воздушные пузырьки различного диаметра. На пузырек воздуха действуют подъемная сила, сила поверхностного натяжения и выталкивающая инерционная сила. Чем меньше диаметр воздушного пузырька, тем выше должна быть частота колебаний.

5.6. Технология отдельных видов неформованных огнеупоров

5.6.1. Технология огнеупорных бетонов

Огнеупорными бетонами называют безобжиговые композиционные материалы с огнеупорностью от 1580 °С и выше, состоящие из огнеупорного заполнителя, вяжущего материала, добавок и пор, затвердевающие при нормальной или повышенной температуре и обладающие ограниченной усадкой при температуре применения. Огнеупорные бетоны классифицируют по типу изделий (бетонные блоки, бетонные смеси, бетонные массы) и виду вяжущих.

Огнеупорные мелкоштучные изделия нормальных размеров, как и огнеупорные материалы массового назначения, несмотря на высокие показатели свойств имеют свои специфические технико-экономические недостатки. Производство мелкоштучных огнеупорных изделий трудно поддается механизации и автоматизации. Механизация кладки различных промышленных печей из изделий нормальных размеров не превышает 5 % и, что особенно важно отметить, требует высококвалифицированного труда каменщиков и часто выполняется в неблагоприятных санитарно-гигиенических условиях. В результате развития техники строительства и эксплуатации печей выявилась целесообразность производства огнеупорных бетонов и замена ими мелкоштучных изделий. Такая замена позволяет полностью механизировать и автоматизировать производство огнеупоров и индустриализировать строительство печей, заменив труд каменщика трудом монтажника.

Огнеупорный бетон по своей структуре является аналогом строительных бетонов. Он состоит из заполнителя и вяжущего и отличается от обычного строительного тем, что имеет огнеупорность выше 1580 °С и сохраняет достаточную строительную прочность в службе, т. е. огнеупорный бетон изготовлен из огнеупорных материалов. В качестве огнеупорных заполнителей применяют материалы, устойчивые в условиях воздействия высоких температур и не образующие с вяжущим легкоплавких эвтектик. В принципе всякий огнеупорный безусадочный материал может быть заполнителем. Размер зерен заполнителя 2–30 мм. Огнеупорные порошки, содержащие все фракции, необходимые для производства бетона, и сухие вяжущие вещества, называют бетонными смесями. Смеси вместе с водой или жидкими затворителями называют бетонными массами.

Огнеупорные бетоны отличаются от обычных огнеупоров тем, что в результате применения специальных вяжущих материалов при нормальной или несколько повышенной температуре образуется прочная камнеподобная структура, которая не разрушается при высоких температурах службы. Таким образом, при производстве огнеупорных бетонов отпадает необходимость высокотемпературного обжига. В этом отношении огнеупорные бетоны и безобжиговые мелкоштучные огнеупорные изделия аналогичны.

Огнеупорные бетоны имеют некоторые преимущества перед обожженными изделиями. При монолитной бетонной футеровке полностью отсутствуют швы в кладке. Обжиг изделий, как правило, происходит в окислительной атмосфере, и фазовый состав обожженных изделий характеризуется соответственно оксидными формами тех или иных компонентов. Служат же эти огнеупоры во многих случаях в восста-

новительной среде или при температурах, когда оксидные формы становятся неустойчивыми, поэтому в обожженных изделиях любого типа при эксплуатации происходят изменения фазового состава, сопровождающиеся часто изменением объема минералов, приводящим к разупрочнению изделий. Формирование структуры и свойств огнеупорных бетонов является наиболее важным технологическим переделом. В зависимости от назначения, характеристики исходных материалов и вяжущих, вида футеровки применяют следующие методы формования (уплотнения) бетонных смесей: литье (саморастекающихся) бетонных масс, вибролитье; литье с последующим вибрированием, вибропрессование, вибротрамбование, прессование и торкретирование.

В технологии обожженных изделий в процессе их охлаждения происходит кристаллизация минералов из жидкой фазы, образовавшейся при высоких температурах. В службе наблюдается обратный процесс – растворение этих минералов в жидкой фазе. Поскольку объемы жидкого и твердого состояний различны (для оксидных веществ объем расплава примерно на 10–15 % больше, чем объем твердого состояния), то при кристаллизации образуется субмикроскопическая пористость, обусловливающая повышение свободной энергии огнеупора. Другими словами, структура и фазовый состав обожженных изделий часто не соответствуют условиям службы. В огнеупорных бетонах структура и фазовый состав в значительной степени создаются в службе и поэтому находятся в соответствии (равновесии) с условиями службы.

Огнеупорные бетоны всегда более термостойки и менее теплопроводны, чем соответствующие обожженные изделия. Во многих случаях огнеупорные бетоны оказываются лучше, чем обожженные изделия. Вместе с тем огнеупорные бетоны всегда менее прочны, особенно к истиранию, поэтому вообще нельзя противопоставлять огнеупорные бетоны обожженным изделиям.

Объемопостоянство – основное требование к огнеупорным бетонам. Наиболее опасны для разрушения бетона усадочные явления. При этом бетон работает на разрыв, а значение предела прочности бетона при растяжении, как известно, значительно меньше, чем при сжатии. За максимальную температуру применения огнеупорных бетонов принимают температуру, при которой в течение 5 ч без нагрузки линейная усадка составляет не более 1 %. Линейную усадку определяют по разности объема до и после обжига изделий по заданному режиму с последующим пересчетом объемной усадки на линейную. При разработке технологии бетонов необходимо подбирать составы, обеспечивающие достаточную прочность при различных температурах эксплуатации.

Бетоны нового поколения. Традиционные бетоны на связке из $CaO \cdot 2Al_2O_3$ содержали от 10 до 30 % цемента. Это требовало большого количества воды при приготовлении бетонной смеси и приводило к получению бетонных изделий низкой плотности и высокой пористости. Для повышения плотности и снижения пористости бетона уменьшают содержание в нем цемента. По американскому стандарту ASTM C 401-91, бетоны с низким содержанием цемента классифицируют по содержанию CaO на низкоцементные (LCC – Low Cement Castable) с содержанием CaO 1,0–2,5 %; сверхнизкоцементные (ULCC – Ultra Low Cement Castable) с содержанием CaO 0,2–1,0 %; бесцементные (NCC – No Cement Castable) с содержанием CaO менее 0,2 %. В этих бетонах глиноземистый цемент частично или полностью заменяют добавками ультрадисперсных порошков с размерами частиц 0,1–10 мкм (коллоидный SiO_2, активированные глиноземы и др.).

На рис. 5.12 показана схема эволюции обычных огнеупорных бетонов, состоящих из заполнителя (75 %) и цемента (25 %). В низкоцементных бетонах часть цемента заменена на тонкодисперсный заполнитель, и измененный состав бетона содержит заполнитель (75 %), цемент (10 %) и тонкодисперсный заполнитель (15 %). В бетонах с ультранизким содержанием цемента оставшаяся часть цемента заменена на адгезивы (диспергирующий глинозем). Бетоны нового поколения содержат заполнитель (75 %), цемент (~3 %), тонкодисперсный заполнитель (20 %) и адгезивы (2 %). Критерии классификации огнеупорных бетонов гидравлического твердения по содержанию CaO приведены в табл. 5.19.

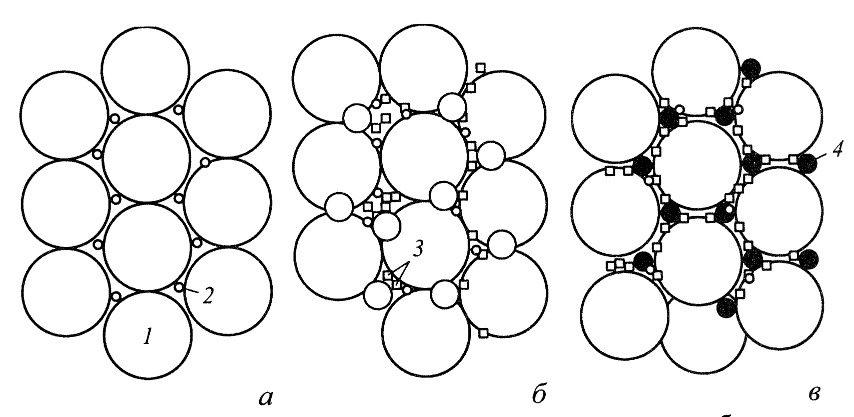


Рис. 5.12. Эволюция структуры и состава огнеупорных бетонов:

а – обычный бетон; *б* – бетон с низким содержанием цемента; *в* – бетон с ультранизким содержанием цемента; *1*– заполнитель; *2* – цемент; *3*– тонкодисперсная фракция; *4* – адгезивы

Таблица 5.19. Критерии классификации огнеупорных бетонов гидравлического твердения по содержанию CaO

Бетоны	ASTM C 401-91	ENV-1402, часть 1*[1]
Нормальные	>2,5	–
Среднецементные	–	>2,5
Низкоцементные	>1,0–2,5	>1,0–≤2,5
Ультранизкоцементные	0,2–0,1	>0,2–≤1,0
Бесцементные	<0,2*[2]	≤0,2

*[1] В европейском стандарте упомянутые типы бетонов отнесены к бетонам, содержащим не менее 2 % ультратонких частиц (<0,1 мкм) и по меньшей мере один дефлокулирующий компонент.

*[2] Менее 0,2 % CaO может относиться только к составу огнеупорного заполнителя, а не к цементу.

Основным компонентом в бетонах нового поколения является глинозем (корунд) в сочетании с другими огнеупорными материалами. Выбор глинозема базируется на его инертном отношении к гидратации в присутствии воды как во время приготовления наливных и виброналивных бетонов, так и при их сушке. Периклазовые порошки в этих условиях не применяют из-за их взаимодействия с водой, что вызывает структурное растрескивание футеровки при нагревании.

Саморастекающиеся бетоны. Эти бетоны привлекают все большее внимание благодаря хорошим конструкционным свойствам. Бетон характеризуется хорошей растекаемостью, но не за счет физических и химических свойств и снижения срока службы. Для обычных вибролитых бетонов растекаемость можно улучшить, увеличив количество воды, но это приводит к агрегации зерен и явлению расслоения; при этом свойства бетона резко ухудшаются. Саморастекающийся бетон сильно отличается от обычного по составу и системе диспергирования. Основными факторами, влияющими на свойства саморастекающихся бетонов, являются гранулометрический состав и диспергаторы или ПАВ.

Исходными материалами для производства бетонов являются высокоглиноземистый заполнитель с размером частиц менее 8 мм, глиноземистый порошок с размерами частиц менее 0,088 и менее 0,045 мм, дисперсный SiO_2, высокоглиноземистый цемент и дисперсанты. Шихту увлажняют водой до влажности не более 8 %. Гранулометрический состав бетона с оптимальной величиной растекаемости состоит из 40 % крупного заполнителя фракции крупнее 1 мм, 20 % среднего заполнителя фракции 1–0,45 мм и 40 % тонкодисперсного порошка фракции мельче 0,045 мм. Различие в гранулометрическом составе саморастекающихся бетонов и обычных (серийных) состоит в том, что в серийных используют тонкодисперсные порошки с размером частиц менее 0,088 или 0,074 мм, а в саморастекающихся – менее 0,045 мм, причем содержание такого порошка в шихте саморастекающегося бетона выше, чем у серийного. Кроме того, распределение и форма частиц по размерам во фракции мельче 0,045 мм влияют на величину растекания. Высокодисперсные частицы располагаются между другими частицами, заполняя пустоты, снижают трение, уменьшают пористость и требуют введения меньшего количества воды.

Назначение диспергирующей добавки, или ПАВ, состоит в снижении поверхностного натяжения воды путем изменения морфологии поверхностного слоя частиц порошка. Для саморастекающихся бетонов обычно применяют высокоглиноземистый цемент в качестве связующего и вводят ультратонкие порошки SiO_2, Al_2O_3 и др. Применяют два типа дисперсантов: неорганический и органический. Неорганический дисперсант хорошо влияет при введении в шихту порошка SiO_2, тогда как органический – при введении порошка Al_2O_3. Органический и неорганический дисперсанты изменяют дзета-потенциал коллоидных частиц и увеличивают силу электростатического отталкивания. Органический дисперсант состоит из полярной гидрофильной и неполярной гидрофобной групп. Дзета-потенциал тесно связан с величиной pH. Например, растекаемость шликера на основе Al_2O_3 наибольшая, если pH = 3÷4. Однако бетонный раствор на основе высокоглиноземистого цемента с добавкой высокодисперсного глинозема показывает щелочной характер, так как цемент в бетоне гидратируется и в раствор переходят ионы кальция и алюминия. Поэтому для дисперсного порошка Al_2O_3 неорганический дисперсант не оказывает хорошего диспергирующего эффекта. В этом случае следует использовать органический дисперсант.

Размер ультратонких частиц SiO_2 находится в диапазоне коллоидных частиц, частиц Al_2O_3 – не более десятка микрон. Диоксид кремния легко гидратируется и создает электроотрицательную среду, поэтому он может взаимодействовать с Ca^{2+} или Al^{3+} ионами и коагулировать. При введении фосфатов в качестве диспергирующего компонента, несмотря на повышение поверхностной активности, они имеют сильное сродство к ионам алюминия и кальция, что приводит к химической адсорбции, повышая дзета-потенциал и силу отталкивания, в то время как коллоидные частички Al_2O_3, являясь электроположительными, проявляют физическую адсорбцию и не изменяют дзета-потенциал при введении органического аниона ПАВ. Кроме того, введение

органического пластификатора вызывает образование мельчайших пузырьков, которые «смазывают» частицы и способствуют текучести бетона.

Армирование бетонов. Введение волокон в огнеупорные бетоны придает им волокнистую структуру, которая имеет лучшие свойства по сравнению с обычной. Армирование волокнами повышает прочность бетона в самых «критических» интервалах температур – от 500 до 1000 °С. Это интервал, в котором разрушается гидравлическая связка, а керамическая еще не сформировалась. У гидравлических связок низко-, ультранизко- и бесцементных бетонов такого снижения прочности не происходит, но бетоны на этих связках чувствительны к термическим и механическим ударам.

Волокна вводятся в хрупкую структуру матрицы для повышения ударной прочности и вязкости разрушения бетона в результате торможения процесса трещинообразования и повышения прочности при растяжении и изгибе. Для армирования применяют различные волокна. Некоторые основные характеристики волокон, которые условно разделены на металлические, неорганические и органические, приведены в табл. 5.20.

***Таблица 5.20.* Основные свойства некоторых волокон**

Волокно	Плотность, г/см^3	Модуль упругости, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Деформация при разрыве, %
Стальное	7	200	1–3	3–4
Стеклянное	2,6	80	2–4	2,0–3,5
Асбестовое	2,6	164	3,1	2–3
Углеродное	1,9	230	2,6	1
Полипропиленовое	0,9	5	0,5	20
Вискозное	1,5	6,8	0,4–0,6	10–25

Вводимые волокна должны иметь длину больше некоторой критической, предотвращающей выдергивание или скольжение в контактной зоне. Критическую длину волокна l_c рассчитывают по формуле

$$l_c = d\sigma_в/2\tau, \qquad (5.2)$$

где $\sigma_в$ – предел прочности волокна при растяжении; τ – прочность контактной зоны на сдвиг.

Стальные волокна длиной 25–35 мм тщательно распределяют в огнеупорной смеси. Наиболее целесообразно применять стальные волокна в низкоцементных бетонах и торкрет-массах, работающих при

температурах не выше 1200 °С. В большинстве случаев введения 2 мас. % волокон достаточно для обеспечения требуемых свойств. Если растрескивание и скалывание бетона являются главными факторами разрушения, то содержание волокон увеличивают до 4 мас. %. Введение волокон из нержавеющей стали повышает стоимость футеровки, но их использование увеличивает срок службы огнеупорного бетона более чем в 3 раза, что компенсирует их стоимость.

Расчет состава огнеупорных бетонов. Расчет состава бетонов дан на примере виброформования подвижных масс с применением гидравлических вяжущих. Известно, что глиноземистые и высокоглиноземистые цементы являются плавнями по отношению к большинству огнеупорных заполнителей. При высоких температурах (службы) большую усадку дают цементы или продукты их взаимодействия с заполнителем, а не сам заполнитель, поэтому между цементом и заполнителем образуются поры тем в большем объеме, чем больше цемента. С этих точек зрения количество цемента должно быть минимальным. Однако из сказанного не следует, что можно произвольно установить минимальное количество цемента. Содержание цементной составляющей определяется и другими свойствами, такими как прочность, плотность и удобоукладываемость.

Для получения (условно) абсолютно плотного бетона весь объем межзеренного пространства необходимо заполнить связкой. Если объем связки будет только равен объему межзеренного пространства, то бетон не будет обладать нужной удобоукладываемостью, т. е. способностью уплотняться при вибрации. Требуемая удобоукладываемость может быть достигнута, если объем связки будет несколько больше межзеренного пространства. Удобоукладываемость зависит также от подвижности самой связки, в основном от ее влажности. Следовательно, для увеличения удобоукладываемости необходимо увеличить содержание связки. Если связка будет состоять из одного цемента, то это невыгодно как из-за ухудшения свойств бетона при высоких температурах, так и из-за получения бетона с минимальной пористостью. Дело в том, что в цемент добавляют воды больше, чем необходимо для его гидратации. После сушки вместо этой избыточной воды образуются поры. При службе бетона при температурах выше дегидратации цемента также образуются поры в результате разложения цемента. Чтобы снизить расход цемента и одновременно с некоторым превышением заполнить объем межзеренного пространства, часть цемента заменяют заполнителем мелкой фракции (<0,15 мм). Тонкомолотый заполнитель с цементом образует смешанное вяжущее. Активность смешанного вяжущего пропорциональна содержанию в нем цемента.

Замена части цемента тонкомолотым заполнителем положительно сказывается на огнеупорных свойствах бетона, его плотности и усадке при обжиге, но при этом вследствие снижения активности цемента несколько уменьшается начальная прочность бетона. Следует, однако, отметить, что снижение прочности такого бетона после нагревания будет меньше, чем бетона без тонкомолотого заполнителя.

Обеспечение заданной прочности бетона на глиноземистом и высокоглиноземистом цементах. Экспериментальным путем установлено, что между прочностью бетона, активностью смешанного вяжущего (цемент и тонкомолотый заполнитель) и водовяжущим отношением имеется зависимость

$$R_б = nA_в\left(\frac{1}{В/В_в} - 1,3\right), \qquad (5.3)$$

где $R_б$ – начальная прочность бетона, т. е. предел прочности при сжатии кубиков с ребром 7 см на высокоглиноземистом цементе после 7 сут и на глиноземистом цементе после 3 сут твердения в нормальных условиях (температура (20±2) °С, относительная влажность воздуха не ниже 90 %); n – коэффициент, зависящий от интенсивности твердения цемента, размера образцов и качества заполнителя. Для бетонов с плотным заполнителем – хромитом, шамотом водопоглощением менее 3 % n = 0,7, для заполнителя из шамота водопоглощением менее 7 % n = 0,4, для малопрочных заполнителей n = 0,35; $A_в$ – активность вяжущего вещества, которая выражается пределом прочности при сжатии кубиков с ребром 7 см, изготовленных из бетона состава 1:3 (цемент : заполнитель) жесткой консистенции и испытанных через 7 сут для высокоглиноземистого цемента и 3 сут для глиноземистого цемента после хранения в нормальных условиях; $В/В_в$ – водовяжущее отношение, т. е. отношение воды в бетоне (за вычетом воды, поглощенной заполнителем) к массе цемента и тонкомолотого заполнителя.

Активность вяжущего может быть определена по уравнению

$$A_в = M_ц K_а/(1 + m), \qquad (5.2)$$

где $M_ц$ – марка цемента; m – доля тонкомолотого заполнителя от массы цемента; $K_а$ – коэффициент активности, численно равный отношению выхода теста из 1 кг цемента к выходу теста из 1 г тонкомолотого заполнителя. Например, для высокоглиноземистого шамота водопоглощением около 1 % и содержанием глинозема около 80 % $K_а$ = 1,25, а для обычного шамота $K_а$ = 1.

Поскольку прочность бетона $R_б$ и марка цемента $M_ц$ задаются техническими условиями, то неизвестным в формуле (5.3) является отношение $В/В_в$, которое находят из выражения

$$В/В_в = nA_в/(R_б + 1,3nA_в). \qquad (5.5)$$

Получение заданной удобоукладываемости бетонной смеси. Экспериментально установлена зависимость между параметрами бетонной смеси

$$\lg K_{из} = 0,6385 - \beta(В/В_в)\lg S, \qquad (5.6)$$

где $K_{из}$ – коэффициент избытка объема вяжущего по отношению к объему пустот заполнителя, обычно принимают $K_{из}$ =1,1; β – коэффициент, зависящий от нормальной густоты цементного теста и равный 0,9 для высокоглиноземистого цемента и 1,0 для обычного глиноземистого; S – жесткость, или удобоукладываемость, бетонной смеси по техническому вискозиметру.

Жесткость бетонной смеси в производственных условиях обычно составляет 25–45 с. С применением пригруза хорошо уплотняются бетоны жесткостью 80–100 с. Из уравнений (5.3)–(5.6) следует, что расход цемента в бетоне нужно уменьшать не повышением водовяжущего отношения, а заменой части цемента тонкомолотым заполнителем. Например, необходимо получить бетон с пределом прочности при сжатии 25 МПа, заполнитель – кусковой шамот, цемент – высокоглиноземистый марки 500. Требуется определить, какое количество тонкомолотого заполнителя (в долях от цемента) может быть введено в бетон для обеспечения заданных условий.

Для этого решаем уравнение (5.3) относительно $A_в$. Полученные выражения приравниваем к уравнению (5.4) и решаем относительно m:

$$A_в = R_б/n\left(\frac{1}{В/В_в} - 1,3\right),$$

$$R_б\Big/\left[n\left(\frac{1}{В/В_в} - 1,3\right) - R_б\right] = M_ц K_а/(1 + m),$$

$$m = \left[M_ц K_а n\left(\frac{1}{В/В_в} - 1,3\right) - R_б\right]\Big/R_б \qquad (5.7)$$

или $m = [550\cdot1\cdot0,4\cdot(1/0,29 - 1,3) - 250]/250 = 0,72.$

Уравнение (5.7) позволяет решать различные задачи, например определять условия получения максимальной прочности бетона, максимальную марку цемента для получения той или иной прочности бетона и т. д.

Определение расхода компонентов на 1 м³ бетонной смеси. Расход материалов на 1 м³ бетонной смеси равен сумме объемов компонентов:

$$V_б = V_з + V_{вт} = 1000, \qquad (5.8)$$

где $V_б$ – объем бетона; $V_з$ – объем заполнителя, т. е. зерен размером крупнее 0,15 мм; $V_{вт}$ – объем вяжущего, состоящего из цемента, тонкомолотого заполнителя и воды. Объем вяжущего:

$$V_{вт} = V_п K_{из}, \qquad (5.9)$$

где $V_п$ – объем пустот.

Объем пустот в единице объема заполнителя определяется по формуле

$$V_п = (P_з/\gamma'_з)/\alpha_з, \qquad (5.10)$$

где $P_з$ – расход заполнителя на 1 м³ бетонной смеси, кг; $\gamma'_з$ – насыпная масса заполнителя в уплотненном (вибрацией) состоянии; $\alpha_з$ – относительная пустота заполнителя, т. е. доля пустот в свободно насыпном объеме заполнителя. Следовательно, необходимый объем смешанного вяжущего составит

$$V_{вт} = P_з \alpha_з K_{из}/\gamma'_з, \qquad (5.11)$$

а объем бетона

$$V_б = 1000 = P_з \gamma_{кз} + P_з \alpha_з K_{из}/\gamma'_з. \qquad (5.12)$$

Решая уравнение (5.12) относительно $P_з$, получим

$$P_з = 1000/[1/\gamma_{кз} + \alpha_з K_{из}/\alpha'_з], \qquad (5.13)$$

где $\gamma_{кз}$ – кажущаяся плотность заполнителя (в куске).

Расход цемента Ц определяется по формуле

$$Ц = V_{вт}/[1/\gamma_ц + (m/\gamma_m)(1 + m)\,B/B_в], \qquad (5.14)$$

где $\gamma_ц$ – кажущаяся плотность цемента.

5.6.2. Важнейшие виды огнеупорных бетонов

Подавляющее большинство огнеупорных бетонных изделий, смесей и масс изготовляется по технологической схеме, показанной на рис. 5.13. Заполнитель, вяжущее и добавку дозируют по массе или объему с точностью ±2 % непрерывно или периодически и тщательно подвергают смешению. Равномерность смеси (массы) зависит от ряда факторов: продолжительности смешения, типа и режима работы смесителя, количества компонентов и их соотношения, дисперсности и др. Большое значение имеет последовательность смешения компонентов бетонов. Рекомендуют сначала смешивать крупные фракции с жидкой связкой, а затем вводить тонкие фракции (цемент, добавку).

В зависимости от способа укладки бетонную массу готовят малопластичной, пластичной или литой. При транспортировке и укладке необходимо принимать меры к устранению расфракционирования и расслаивания массы.

Изготовление изделий и формование осуществляют методами, обеспечивающими получение определенной формы и структуры с учетом консистенции бетонной смеси.

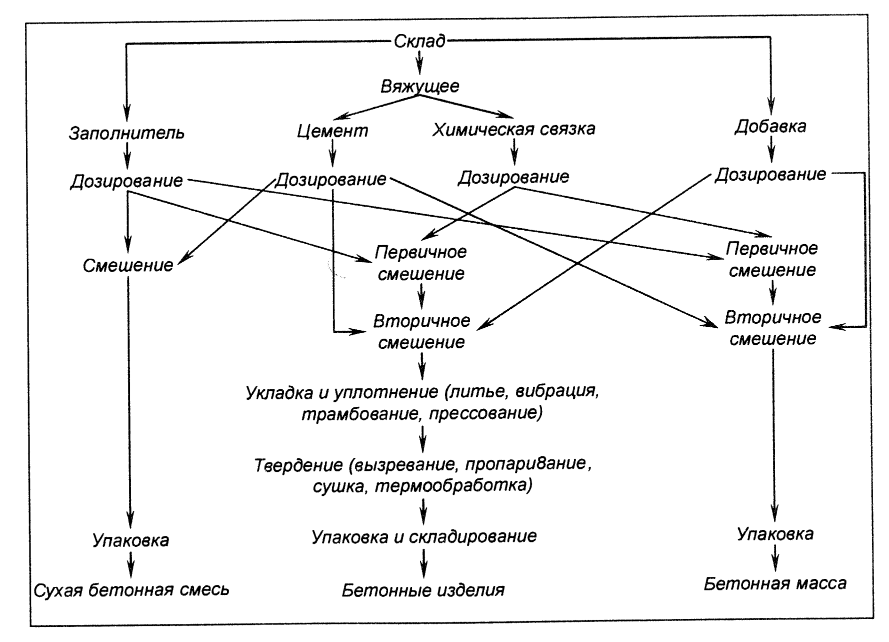


Рис. 5.13. Технологическая схема производства огнеупорных бетонов

В технологии огнеупорных бетонов и других неформованных огнеупоров из общей схемы исключается окончательный обжиг. Это удешевляет, конечно, процесс производства, но далеко не всегда огнеупорные бетоны в производстве дешевле обожженных огнеупорных изделий. В данном случае большое значение имеют подготовка исходных материалов и их смешение. На себестоимость бетонов сильно влияет стоимость применяемых вяжущих веществ. Однако общая эффективность огнеупорных бетонов безусловна.

Динасокварцитовые крупные бетонные блоки. Эти бетоны готовят из боя и брака динаса, кварцита (кварца) на жидком стекле (ЖС) или алюмофосфатных связках (АФС). При применении жидкого стекла для ускорения процессов твердения в бетон вводят кремнефтористый натрий Na_2SiF_6, представляющий собой мелкий (≤60 мкм) кристаллический порошок белого цвета (табл. 5.21).

Бетонную массу приготовляют в бетономешалках принудительного действия. Смешение производят в 2 приема: сначала загружают крупнозернистый заполнитель с жидким стеклом и смешивают 3–4 мин, а затем загружают смесь тонкомолотых составляющих с кремнефтористым натрием и смешивают еще 3–4 мин.

***Таблица 5.21.* Состав шихт динасового бетона на жидком стекле**

Материал	Фракция, мм	Массовая доля фракции %, в шихте	
		I	II
Динасовый бой	20–5	40–45	40–45
	<5	40–45	40–45
Тонкомолотый динас	0,2	17–20	–
Тонкомолотый кварцит	0,2	–	17–20
Жидкое стекло плотностью 1,3 г/см^3	–	10–12	10–12
Кремнефтористый натрий	–	1,0	1,0

Массу следует приготовлять непосредственно перед формованием, она может храниться не более 2 ч. Укладку бетонной массы в форму блока или в опалубку производят вибрацией на виброплощадках или уплотняют глубинными вибраторами. Уплотненный бетон выдерживают при 10–30 °С без увлажнения в течение 3 сут, после чего форму блока разбирают, опалубку снимают. Сушат бетонные блоки или монолитные футеровки обычно до остаточной влажности 0,5–2,0 %. При достаточно высокой газопроницаемости бетонов и в тех случаях, когда

они работают без контакта с расплавами металла, шлака или стекла, бетонную футеровку или блоки можно предварительно вообще не сушить. Удаление влаги из них в этом случае происходит при разогреве печей. Если бетоны в условиях службы находятся в контакте с расплавами, то сушат их до остаточной влажности менее 0,5 %. При уплотнении блоков методом пневмотрамбования количество вводимого жидкого стекла уменьшают до 8–10 %.

Динасовые бетоны на алюмофосфатных связках готовят так же, но вместо жидкого стекла и кремнефтористого натрия вводят 7–8 % раствора алюмофосфатных связок. Свежеформованные изделия твердеют в течение 1–2 сут, а затем их сушат 25–30 ч с выдержкой при 100–150 °С в течение 15 ч. Аналогично готовят кварцитовые и кварцитоглинистые бетоны (табл. 5.22). Динасокварцитовые бетоны в виде крупных блоков массой 13 и 18 т применяют для футеровки нагревательных колодцев прокатных цехов.

Таблица 5.22.* Свойства динасовых (кремнеземистых) бетонов

Марка бетона	Химический состав, %				Огнеупорность, °С, не ниже	Рост при 1400 °С и выдержке 2 ч, %, не более	Открытая пористость, %, не более	Область применения
	SiO_2, не менее	Al_2O_3, не более	P_2O_5, не более	Na_2O, не более				
КВБП-141 – кварцитовый на АФС	95,48	0,88	0,67	0,17	1700	2,0	22	Плавильные печи
КВБП-441 – кварцитоглинистый на АФС	93,56	2,79	0,62	0,15	1700	0,8	15	Сталеразливочные и чугуновозные ковши
ДКВБП-121 – динасокварцитовый на ЖС	93,78	0,25	–	1,45	1620	2,0	21	Нагревательные печи
ДБП-121 – динасовый на ЖС	92,58	0,59	–	1,49	1620	1,2	24	То же

* Предел прочности при сжатии бетона всех марок 15 МПа.

Преимущества крупных блоков перед динасовыми изделиями нормальных размеров видны из табл. 5.23 (по данным ОАО ММК).

***Таблица 5.23.* Сравнительные показатели службы динасовых блоков и изделий**

Показатели	Блоки	Динасовые изделия
Продолжительность службы, мес	12	2,5–3,0
Число рабочих, занятых на футеровании ячейки колодца	3–4	20
Длительность футерования, ч	0,7–1,0	16–18

Глинистокремнеземистые бетоны на фосфатной связке. Глинистокремнеземистые массы на фосфатной связке обладают высокой устойчивостью к основным шлакам. Основной шлак основностью около 2,6 более чем на половину состоит из расплавленного двухкальциевого силиката $2CaO{\cdot}SiO_2$, который с кремнеземом и муллитом может вступать в различные химические реакции. Термодинамические расчеты реакций показывают, что кремнезем значительно более устойчив к двухкальциевому силикату, чем муллит. Это послужило основой для применения кварцитовых масс в контакте с основными шлаками. Однако кварцитовые массы при нагревании вследствие полиморфизма кремнезема разрыхляются, образуя крупные поры.

Для снижения пористости в массы вводят 10–15 % огнеупорной глины, что положительно влияет также на уменьшение роста массы при нагревании (1600 °С) (рис. 5.14). Для повышения прочности в массу вводят 2–5 % (сверх 100 %) 85 %-ной ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (3 % в пересчете на P_2O_5).

Рациональный зерновой состав получается при применении крупных фракций кварцита 5,0–0,5 мм (40 %) и тонкомолотой смеси (60 %), состоящей из 20 % глины и 80 % кварцита и содержащей не менее 85 % фракции мельче 0,088 мм. Глинистокремнеземистые массы на фосфатной связке применяют для футеровки сталеразливочных ковшей методом набивки. Стойкость набивной футеровки 130-т ковшей в сравнении со стойкостью ковшевых шамотных изделий увеличивается в 1,5–2,0 раза.

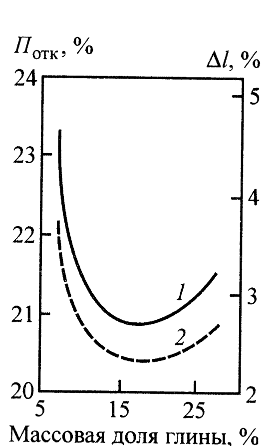


Рис. 5.14. Изменение открытой пористости $П_{отк}$ (*1*) и линейного роста Δl (*2*) кремнеземистых образцов в зависимости от содержания в бетоне глины

Введение 10 % графита в кремнеземистую массу повышает ее шлакоустойчивость, но несколько снижает прочность при 500 °С. Для упрочнения в этом случае вместо H_3PO_4 вводят 3–5 % АФС и 5 % ферросилиция крупностью менее 0,06 мм. Ферросилиций снижает степень окисления графита в результате образования карбида кремния и оплавления зерен графита.

Керамобетоны. Вяжущие свойства высококонцентрированных суспензий некоторых оксидов (SiO_2, Al_2O_3 и др.) послужили основанием для разработки технологии производства керамобетонов. Оксиды с высоким значением ионного потенциала образуют с водой высококонцентрированные суспензии. Керамобетоны представляют собой гетерогенные полидисперсные композиции, состоящие из 50–70 % (объемные доли) крупнозернистого керамического заполнителя, поры между зернами которого заполнены (залиты) тонкозернистой суспензией. Заполнитель и твердая фаза могут быть как одной, так и разной природы; заполнитель может быть как пористым, так и беспористым, моно- и полифракционным.

Существуют два основных типа структур керамобетона – с жесткофиксированным каркасом, когда зерна заполнителя имеют друг с другом непосредственный контакт, и с плавающим каркасом, когда между зернами заполнителя нет прямого контакта. Для формования керамобетонов с жестким каркасом применяют метод раздельной укладки. Сначала в форму вводят заполнитель, вибрируют, а затем заливают суспензию. Керамобетоны с плавающим заполнителем готовят по обычной технологии смешения и формования. Керамобетоны могут быть как неформованными (типа набивных масс), так и формованными, безобжиговыми и обжиговыми. Основные их отличия – объемопостоянство в службе и сохранение прочности.

Керамобетоны на основе динаса готовят следующим образом. Зернистый заполнитель и связку получают из боя и брака динасовых изделий, содержащих, мас. %: SiO_2 93,3, CaO 2,5, Fe_2O_3 1, Al_2O_3 1,9. При повторной термообработке такой бетон показывает рост не более 0,2 %. Высококонцентрированную вяжущую суспензию получают мокрым помолом динаса в шаровой мельнице с кварцевой футеровкой и корундовыми шарами. Наименьшая вязкость суспензии получается при pH ≈10,3 и длительности помола 20 ч. Полученная суспензия содержит тонкой фракции (<5 мкм) 24 %, а крупной (>50 мкм) 9,4 %. Стабилизацию суспензии осуществляют механическим перемешиванием в барабане, в результате чего вязкость суспензии уменьшается

до 0,2–0,4 Па·с, что соответствует объемной доле твердой фазы 68 %. Суспензию динаса заливают в заполнитель фракции 0,5–2,0 мм. Готовые отливки имеют открытую пористость до 11–14 % и предел прочности при сжатии до 30 МПа. Открытая пористость динасового керамобетона практически не изменяется во всем интервале (100–1440 °C) и лишь выше 1500 °C наблюдается рост до 1,5 %.

Алюмосиликатные бетоны. Бетоны с алюмосиликатным заполнителем чаще всего изготовляют с использованием вяжущего на основе глиноземистого и высокоглиноземистого цемента. Реакция взаимодействия алюминатов кальция с силикатами начинается от 1100 °C с образованием легкоплавких соединений анортита $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, ухудшающих свойства огнеупорных бетонов при высоких температурах. Алюмосиликатные бетоны на глиноземистом цементе имеют огнеупорность 1550 °C, на высокоглиноземистом 1730 °C, температуру деформации под нагрузкой 0,2 МПа соответственно 1260 и 1300 °C. В зависимости от заполнителя и вяжущего свойства алюмосиликатных бетонов значительно различаются. Некоторые составы алюмосиликатных бетонов приведены в табл. 5.24.

Зерновой состав сухих смесей алюмосиликатных заполнителей и цементов содержит 31–36 % фракции 5–2 мм, 20–24 % 2–0,5 мм; 17–20 % 0,5–0,09 мм и 20–32 % мельче 0,09 мм.

Таблица 5.24. **Состав некоторых алюмосиликатных бетонов, %**

Марка бетона*	Заполнитель	Цемент		Химическая связка	Добавка Na_2SiF_6
		алюмосиликатный	каолинито-кварцие-вый		
ПКБП-441 – полукислый на АФС	57,6	14,4	18,1	9,9	–
ПКБВ-321 – полукислый на ЖС	68,2	17,1		13,8	0,9
ШБП-441 – шамотный на АФС	60,1	11,4	17,8	10,7	–
ШБВ-321 – шамотный на ЖС	68,2	17,1	–	13,8	0,9
МЛБП-441 – муллитовый на АФС	63,5	13,0	13,5	10,0	–
МЛБВ-321 – муллитовый на ЖС	67,1	16,8	–	15,3	0,8
МКБП-441 – муллитокорундовый на АФС	67,1	14,7	9,1	9,1	–
МКБП-431 – муллитокорундовые на ГФС	67,1	14,7	9,1	9,1	–
КБП-431 – корундовый на ГФС	70,3	15,4	9,5	4,8	–
КБП-442 – корундовый на АХФС	67,1	4,7	9,1	9,1	–

*ГФС – глинистофосфатная связка; АХФС – алюмохромфосфатная связка.

Бетоны на глиноземистом и высокоглиноземистом цементе, имея высокую исходную прочность при нагреве, начиная от 700 и до 1000 °C разупрочняются; их прочность в этот момент составляет 70 % начальной.

Особенностью технологии алюмосиликатных бетонов на фосфатных связках является то, что фосфатные связки реагируют с металлическими включениями, содержащимися в массе. В результате этих взаимодействий выделяется водород, что приводит к вспучиванию бетона. Для предотвращения выделения водорода рекомендуют алюмосиликатные порошки (заполнитель и цемент) подвергать магнитной очистке, а закладные детали защищать смазкой (солидол, керосин со стеарином и т. п.).

Магнезиальные бетоны. К магнезиальным бетонам относят периклазовые, периклазоизвестковые, периклазошпинелидные, периклазосиликатные, периклазоцирконистые, периклазоуглеродистые и другие бетоны, содержащие не менее 15 % MgO. Заполнителем служат соответствующие огнеупорные магнезиальные материалы, измельченные до размера зерен не более 15 мм. Заполнитель, как правило, вводят в количестве 75–80 %. В качестве огнеупорного цемента применяют тонкомолотый периклаз размером зерен менее 0,09 мм в количестве 20–25 %, а также различные тонкомолотые смеси периклаза и добавок (хромит, корунд, кальцинированный периклаз и др.). Исходные материалы смешивают и в сухом виде отправляют потребителю, где их увлажняют химической связкой и далее применяют для изготовления футеровок и изделий.

Присутствие периклазового цемента в магнезиальных бетонах не позволяет использовать в качестве химической связки ортофосфорную кислоту и ее неполностью замещенные соли. Поэтому в практике чаще применяют полностью замещенные полифосфаты (например, натрия), силикаты натрия и другие в виде водных растворов, а также органических связок (ЛСТ, смолы, пек). Плотность растворов жидкого стекла составляет 1,30–1,35 г/см^3, полифосфата натрия 1,35–1,45 г/см^3, сернокислого магния 1,20–1,24 г/см^3, ЛСТ 1,18–1,22 г/см^3.

Наиболее известным отвердителем для периклазового бетона на жидком стекле является кремнефтористый натрий Na_2SiF_6. Недостатками этого вида отвердителя являются высокая токсичность, что создает условия труда, опасные для здоровья обслуживающего персонала, и низкая температура плавления, снижающая огнеупорность бетона. Применение других материалов в качестве отвердителей (гелеобразователей), например феррохромового шлака, приводит к увеличению содержания SiO_2 в бетонах, а при контакте с расплавленным металлом (например, с титаном) и к его загрязнению.

Использование кальцинированного периклаза (каустического магнезита) в качестве отвердителя является более предпочтительным из-за его высокой активности. При его взаимодействии с жидким стеклом протекают следующие основные реакции:

$$MgO + H_2O \rightarrow MgOH_2,$$

$$MgOH_2 + Na_2O{\cdot}nSiO_2 + nH_2O \rightarrow Na_2O{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2{\cdot}nH_2O + (n-1)\,Si(OH)_4,$$

$$MgOH_2 + Si(OH)_4 \rightarrow 2MgO{\cdot}SiO_2 \text{ (при обжиге)}.$$

Образование кремнегеля обеспечивает твердение бетонной массы по всему объему, а связывание жидкого стекла при нагреве с MgO – повышение стойкости бетона к химически активным расплавам металла. Повышение стойкости бетона способствует также образованию натрийкальциевых силикатов за счет примеси CaO, присутствующей в порошках спеченного периклаза.

Перспективными являются периклазовые бетоны на связке из полифосфата натрия. При использовании этой связки необходимо обеспечить сохранение объемопостоянства во всем интервале температур и утилизацию отходов бетона после службы. Сохранение объемопостоянства достигается введением в состав бетона добавок, вызывающих рост объема за счет образования новых минералов при обжиге, и катализаторов, способствующих процессу минералообразования. Утилизация отходов периклазовых бетонов после службы достигается их повторным использованием в качестве огнеупорного заполнителя в бетонных смесях. Составы некоторых мелкозернистых периклазовых бетонов на связке из полифосфата натрия приведены в табл. 5.25.

***Таблица 5.25.* Составы мелкозернистых бетонов на связке из полифосфата натрия**

Компонент	Содержание компонента, %, в бетоне состава			
	1	2	3	4
Спеченный периклазовый порошок ПММ-1 фракции, мм, мельче:				
1	39,2	40,0	44,6	45,5
0,06	39,2	40,0	44,6	45,5
Корунд (<1 мм)	12,0	12,0	–	–
Борная кислота	1,6	–	1,8	–
Водный раствор полифосфата натрия плотностью 1,35 г/см^3	8,0	8,0	9,0	8,0

Содержание CaO в периклазовом порошке 3,0–3,5 %. Из приготовленного бетона под давлением 25 МПа формуют изделия, сушат их в обычных условиях и обжигают. Влажность бетонной смеси зависит от метода формования и составляет при изготовлении прессованием 2–5%, трамбованием 4–6 %, вибрацией 7–12 %, литьем 12–18 %. При изготовлении периклазохромитовых бетонных изделий размерами 252×235×120×80 и 250×100×80 мм используют 70–75 % боя изделий, 25–30 % периклазового цемента и 3,5–4,5 % (сверх 100 %) раствора полифосфата натрия плотностью 1,45 г/см^3. В смесительные бегуны засыпают бой изделий фракции мельче 15 мм, увлажняют раствором полифосфата натрия и перемешивают в течение 5–7 мин. Затем к смеси добавляют периклазовый цемент и все тщательно перемешивают. Изделия формуют на прессах под давлением 150–190 МПа, сушат в туннельных сушилах при 120–165 °С до остаточной влажности 0,1 %. Предел прочности при сжатии высушенных изделий при их открытой пористости 12,4 % составляет 75 МПа. Изделия применяют для футеровки сталеразливочных ковшей при разливке трансформаторной и коррозионно-стойкой стали, а также безуглеродистого феррохрома.

Формование крупных бетонных огнеупорных блоков. Крупные огнеупорные бетонные блоки получают различными методами: торкретированием, набивкой, наливкой, пневмо- и вибротрамбованием, методом «керамобетона», склеиванием мелкоштучных изделий и др. Методом пневмотрамбования получают блоки массой до 14 т. Бетонную массу влажностью 4–8 % засыпают в форму слоем 30–50 мм, а затем трамбуют пневматическими и другими ручными трамбовками или применяют трамбующие машины. При формовании пневмотрамбовка перемещается по поверхности изделия так, чтобы удары бойка ложились в шахматном порядке, параллельно стенкам формы. Каждый слой прорабатывают трамбовкой 2–3 раза; затем поверхность уплотненной массы разрыхляют, засыпают следующий слой и продолжают трамбование. При формовании блоков закладывают специальные монтажные петли или в блоке с помощью закладных деталей устанавливают специальные пазы для захвата блока кранами при монтаже.

Перспективным представляется метод «керамобетона», по которому огнеупорный заполнитель фракции 5–20 мм открытой пористостью ~40 % засыпают в форму, вибрируют и заливают при некоторой вибрации высококонцентрированной вяжущей суспензией ($C_v \approx 70$ %) того же химического состава, что и заполнитель. Блок подвергается затем гидротермальной обработке в автоклаве под давлением 1,0–1,2 МПа.

5.6.3. Технология торкрет-бетонов и торкрет-масс

Для изготовления новых футеровок или ремонта методом торкретирования используют специальные торкрет-порошки. Торкрет-порошок смешивают с водой и в виде пульпы сжатым воздухом с помощью сопла наносят на поверхность печи. По другому способу торкрет-порошок в сухом виде подается к соплу, в сопле увлажняется и в виде массы различной влажности также сжатым воздухом наносится на поверхность печи (рис. 5.15).

Торкрет-смесь состоит из огнеупорного заполнителя, тонкомолотых добавок, пластификаторов и связующих. Узел подачи торкрет-порошков в современных установках торкретирования изображен на рис. 5.16. В установках сухого и мокрого торкретирования порошок находится под давлением 0,7–0,8 МПа. Расход сжатого воздуха составляет примерно 8000 л в минуту. Порошок из бункера через приемное отверстие поступает в роторный 12-секторный питатель, вращающийся с частотой 10 или 14 об/мин. Для устранения зависания шихты бункер снабжен вибратором и мешалкой. Из роторного пита-

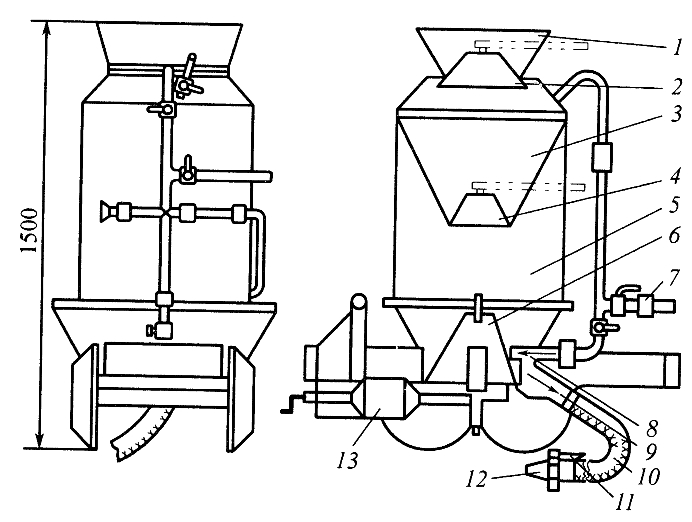


Рис. 5.15. Торкрет-машина конструкции ОАО «Запорожсталь»:

1 – загрузочная воронка; *2* – верхний конусный клапан; *3* – емкость для торкрет-порошка; *4* – нижний конусный клапан; *5* – рабочая камера; *6* – распределительный барабан; *7* – трубопровод сжатого воздуха; *8* – выход сжатого воздуха; *9* – отводящий патрубок; *10* – шланг для сухой смеси; *11* – шланг для подачи воды; *12* – сопло; *13* – пневмодвигатель

теля торкрет-порошок сжатым воздухом транспортируется к соплу с помощью транспортного шланга (рис. 5.17), на конце которого установлено специальное кольцо для увлажнения торкрет-порошка водой (рис. 5.18). Кольцо *3* имеет четыре отверстия диаметром 1 мм; для плотных торкрет-масс используют кольцо с восемью отверстиями. Увлажнение и перемешивание массы происходят в транспортном шланге, из которого увлажненная торкрет-масса поступает в трубу для нанесения на поверхность футеровки. Подача воды в кольцо осуществляется под давлением 1,5 МПа.

Пластификаторы в количестве до 6 % состава смеси вводят в виде высокопластичных глин и бентонитов для повышения начального сцепления торкрет-массы с поверхностью огнеупора и снижения отскока частиц. Пластификаторы и связка являются легкоплавкими компонентами, ускоряющими не только формирование торкрет-покрытия, но и его износ.

Оптимальное количество воды, подаваемой в распылительное кольцо, зависит от многих условий и определяется опытным путем.

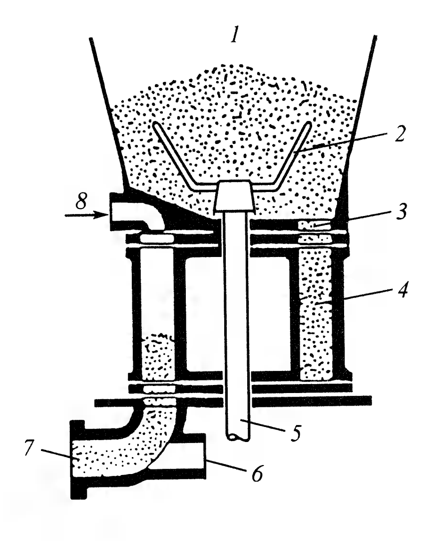


Рис. 5.16. Схема узла для подачи торкрет-порошка:

1 – бункер; *2* – мешалка; *3* – приемное отверстие; *4* – ротор; *5* – приводной вал; *6*, *8* – подача сжатого воздуха; *7* – выпуск материала

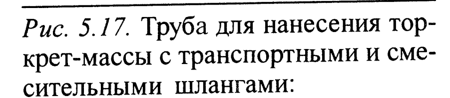
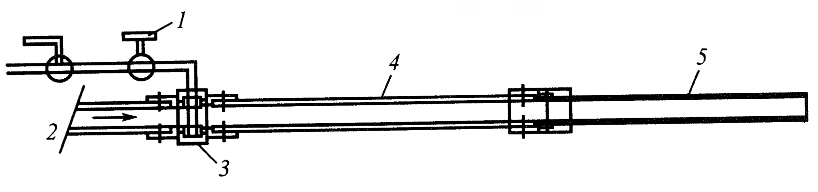


Рис. 5.17. Труба для нанесения торкрет-массы с транспортными и смесительными шлангами:

1 – регулятор подачи воды; *2* – транспортный шланг; *3* – кольцо для распыления воды; *4* – смесительный шланг; *5* – труба для нанесения торкрет-массы



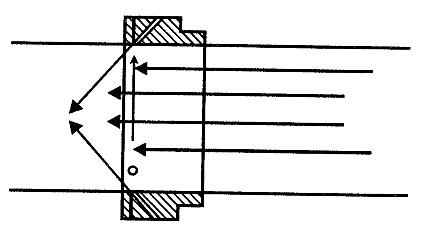


Рис. 5.18. Распылительное кольцо

Вода не только формирует струю, но и выполняет функцию транспортного агента и участвует в формовании торкрет-слоя. При нанесении обычно отскакивают крупные зерна, но они и образуют скелет покрытия, придают ему прочность, термостойкость и абразивную устойчивость. Мелкие фракции, как правило, дают усадку, образуют трещины и содержат меньше огнеупорного компонента. Частицы порошка, ударяясь о слой, уплотняют его, но одновременно могут отскакивать и выбивать другие менее связанные частицы из уже нанесенного слоя.

Вероятность отскока P в зависимости от размеров частиц d описывается формулой

$$P = 17{,}5 - 0{,}11(12{,}3 - d)^2. \qquad (5.15)$$

На величину отскока, кроме зернового состава, влияют скорость движения потока, расстояние сопла от поверхности, угол наклона сопла к обрабатываемой поверхности, состав смеси (количество цемента, присутствие добавок, повышающих прилипаемость смеси, и т. п.), формы частиц и состояние поверхности.

Подбор зернового состава зависит от толщины наносимого торкрет-слоя. При нанесении слоя толщиной до 10–15 мм применяют тонкодисперсные массы, так как при такой толщине усадка не играет особой роли. При нанесении торкрет-слоя толщиной до 300 мм влияние усадки велико и для ее уменьшения в зерновом составе увеличивают долю крупных фракций (1–2 мм). Для торкретирования мартеновских печей применяют порошок с содержанием фракции мельче 0,074 мм в пределах 20–25 %; размер крупных частиц не более 1 мм. Сталеразливочные ковши торкретируют массой, содержащей 30 % фракции мельче 0,09 мм и 50 % 1–2 мм. Состав торкрет-массы, мас. %: корунд 75, спеченный MgO 8, диалюминатный цемент 5, обожженный глинозем 11, микрокремнезем 1. При торкретировании свода толщиной более 100 мм необходимо устанавливать анкера из расчета примерно 21 шт. на 1 м^2.

В установках сухого и холодного торкретирования исходный порошок находится в камере пневмонасоса под давлением 0,5–0,6 МПа и с помощью дозатора поступает по шлангу к соплу. В сопло под давлением рассредоточенно подается вода в виде тонких струй. Увлажненная таким путем масса вылетает из сопла. Скорость движения

материала, выходящего из сопла, постепенно снижается. При торкретировании в центральной части факела концентрируются крупные частицы (заполнитель), а на периферию попадают мелкие, что приводит к расслаиванию материала.

Основными преимуществами мокрого способа торкретирования являются высокая степень использования материала (~90 %) и простота процесса. Недостаток способа заключается в том, что толщина первого слоя составляет 20–30 мм. При малом содержании влаги покрытие рассыпается, не успев сформироваться в монолитный слой, при большом – стекает с поверхности футеровки. Из-за присутствия влаги в покрытии поверхность огнеупорной футеровки испытывает резкое и глубокое охлаждение, что отрицательно влияет на стойкость основных огнеупоров. Скорость охлаждения достигает в среднем 10 °С/с, а нанесенное покрытие требует затем строго регламентированного обжига.

Для ремонта футеровок сталеразливочных и промежуточных ковшей, конвертеров, вакууматоров и других тепловых агрегатов отечественные производители выпускают торкрет-порошки.

На основе периклазовых порошков освоено производство торкрет-масс на следующих связках: борная кислота, фосфаты, сернокислые соли магния и др. (ПТМС – периклазовая торкрет-масса со связкой; СХПФ – смесь хромитопериклазовая на фосфатной связке; ППФ-1 – порошок периклазовый на фосфатной связке; МППТ – масса периклазового состава для полусухого торкретирования и др.). Периклазовые массы для торкретирования рабочей поверхности промежуточных ковшей являются наиболее предпочтительными, так как они в меньшей степени разрушаются шлаками, продукты их взаимодействия имеют более высокую температуру плавления и меньшую глубину пропитки шлаком. Известны торкрет-массы магнезиальносиликатного состава Dosolit (Франция), Narco (США), Ankertun (Австрия), содержащие более 65 % MgO и более 20 % SiO_2. Свойства торкрет-масс определяют вещественный и зерновой состав заполнителя, а также состав и количество связующих. Для придания теплоизоляционных и армирующих свойств в торкрет-массу добавляют органические и неорганические волокна (~2 %).

Периклазовые порошки фракции мельче 8–0 мм от вращающихся печей предварительно измельчают и рассевают на фракции 3–2, 2–1, 1–0,5 и мельче 0,5 мм. Тонкомолотый периклазовый порошок фракции мельче 0,063 мм получают помолом фракции мельче 0,5 мм в трубной мельнице до остатка на сетке с размером ячейки 0,063 мм не более 5 %. Химический состав порошов должен включать не менее 88 % MgO,

не более 6 % CaO и не более 4 % SiO_2. Зерновой состав шихт составляется из разных фракций из расчета получения плотной упаковки. Дозирование порошков производится автоматическими весовыми дозаторами. Торкрет-порошки готовят в смесителях фирмы «Айрих», СМ-1500 или в специально изготовленных для этих целей смесителях по следующему режиму. В смеситель подают порошки фракций 2–1, 1–0,5 мм, борную кислоту или фосфат (фосфат натрия, триполифосфат натрия или другое фосфатное соединение) и перемешивают 5–8 мин, затем в смесь добавляют тонкомолотую фракцию периклазового порошка и перемешивают еще 5–6 мин. Готовую смесь затаривают в специализированные мягкие контейнеры. В процессе приготовления смесей в состав шихт (сверх 100 %) вводят специальные добавки: минеральные волокна, волокна модифицированной целлюлозы, пропиленовые волокна, пластификаторы и др.

Большинство торкрет-порошков содержит множество тонких фракций, которые при высокой температуре и наличии специальных добавок (P_2O_5, B_2O_3) спекаются, вызывая появление трещин на торкретированной поверхности. Для устранения усадки в состав торкрет-масс, например для промежуточных ковшей, вводят оливинит или кварцит фракции мельче 0,063 мм в количестве 20–25 %. Полиморфные превращения кварца, а затем образование форстерита предохраняют нанесенный торкрет-слой от разрушения. Характеристики высокоглиноземистых торкрет-покрытий литых бетонов (для сравнения) в зависимости от содержания в них цемента и условий термообработки приведены в табл. 5.26.

Таблица 5.26. **Некоторые характеристики высокоглиноземистого торкрет-покрытия и литого бетона**

Торкрет-покрытие	Содержание, %		Отскок, %	Предел прочности при сжатии, МПа, после термообработки при температуре, °C		Открытая пористость, %, после термообработки при температуре, °C	
	H_2O	CaO		110	1200	110	1200
Обычное:	12	5,5	17	70	30	18	31
со средним содержанием цемента	11	2,5	15	40	35	28	32
с низким содержанием цемента	6,5	1,5	20	80,5	95	22	23
Из литого бетона с низким содержанием цемента	6	1,5	–	90	100	13	20

Зарубежная промышленность выпускает ряд торкрет-машин: Velko, Liva, Reed Lova, Comat, Estromat, MTMG-3/40, P-13 и др. Ниже приведены технические параметры торкрет-установки Р-13:

Производительность, $м^3$/ч	1,2
Объем дозировочного барабана, $дм^3$	1,2
Частота вращения дозировочного барабана, об/мин	8,5–17,0
Мощность двигателя, кВт	2,2
Рабочее давление, МПа	0,5–0,6
Количество потребляемого воздуха, $м^3$/мин	2–5
Габариты установки (длина×ширина×высота), мм	1000×780×980
Общая масса, кг	270

Факельное торкретирование. В газовую струю подают одновременно топливо (твердое, жидкое или газообразное), воздух, обогащенный кислородом, и огнеупорный порошок. В зависимости от вида топлива различают жидкостное горячее торкретирование, когда топливом является керосин, газовое, когда топливо – природный газ, и твердоугольное, когда топливом служит угольная пыль.

Принцип факельного торкретирования состоит в том, что порошкообразный огнеупорный материал, расплавляясь в пламени, набрызгивается на футеровку. При факельном торкретировании в факеле горящего порошкового кокса, содержание которого в торкрет-массе составляет 30 %, происходит плавление огнеупорной частицы. Время, необходимое для плавления огнеупорной частицы в период пребывания в факеле, определяется ее размерами и природой (рис. 5.19).

Механизм и кинетика образования прочных связей в области контакта частиц с поверхностью обусловлены взаимодействием, которое условно представляют в виде трех последовательно протекающих стадий: 1 – образование физического контакта в момент соприкосновения частицы примерно на расстоянии, близком к величине параметра решетки для соприкасающихся фаз; 2 – химическое взаимодействие



Рис. 5.19. Зависимость между температурой факела и продолжительностью плавления частиц торкрет-массы размером частиц 50 мкм (сплошная) и 100 мкм (пунктирная линия): *1* – MgO; *2* – Al_2O_3; *3* – SiO_2.

материалов на границе раздела фаз; 3 – объемное развитие химического взаимодействия за счет диффузионных процессов, приводящих к взаимному проникновению материала частиц и материала наносимой поверхности. Обычно длительность активного взаимодействия частицы при формировании покрытий составляет 10^{-3}–10^{-7} с. Прочность образующейся связи в месте контакта обусловлена в основном результатом химического взаимодействия. Физический контакт должен обеспечивать наиболее полное протекание химических процессов.

При нанесении огнеупорных покрытий необходимо учитывать особенности формирования адгезионной (межфазной) границы, на которое влияют такие факторы, как близость физико-химических свойств взаимодействующих материалов (тип и параметры кристаллических решеток, размера атома и др.), особенно ТКЛР и др. Первые частицы взаимодействуют с холодной поверхностью. Температура в области контакта частицы может оказаться недостаточной для образования прочных связей; затруднены смачивание при растекании расплавленной частицы, а следовательно, и протекание первой фазы химического взаимодействия. Поэтому при нанесении необходимо повысить энтальпию частиц, поступающих на поверхность, для чего на практике стремятся их перегреть или используют экзотермические смеси.

При нанесении покрытий в них образуются дефекты, обусловленные спецификой формирования. Это различные пустоты, связанные с растеканием расплавленных частиц или их пластическим деформированием. Часто химические связи в покрытии составляют небольшую величину, значительная их часть – это силы механического зацепления и Ван-дер-Ваальса, которые имеют низкий уровень. При нанесении на поверхность с сильно развитым микрорельефом предел прочности при сжатии механического зацепления может достигать 5–15 МПа.

При факельном торкретировании на поверхности огнеупорной футеровки образуется прочный и плотный торкрет-слой (открытой пористостью ~3 %). Однако такой слой оказывается нетермостойким, трескается и частично скалывается. Термостойкость торкрет-слоя повышают введением в торкрет-массу 20–30 % порошка кокса размером частиц 1,0–0,1 мм. При этом торкрет-слой получается более пористым, более термостойким, но менее прочным.

Максимальный размер частиц D для торкрет-масс определяют по формуле

$$D \le \sqrt{6a\tau}, \qquad (5.16)$$

где a – температуропроводность; τ – длительность нагрева частицы, с.

Принимая во внимание длительность пребывания порошка в факеле при дозвуковых скоростях, равную 0,02–0,03 с, температуропроводность периклазового порошка при 1000 °С $a = 1{,}25\cdot10^{-6}$ м²/с, $D \le \sqrt{6\cdot1{,}25\cdot10^{-6}\cdot0{,}02} = 0{,}38\cdot10^{-3}$ м. Для шамотных торкрет-масс допустимый размер частиц менее 0,38 мм. На практике обычно используют порошки с $D \le 0{,}1$ мм.

Для нормального торкретирования необходимо, чтобы температура торкретируемой поверхности составляла 300–500 °С, поддерживался постоянный расход торкрет-массы и кислорода. Например, при торкретировании футеровки сталеплавильных печей периклазовым порошком температура торкретируемой поверхности должна быть не ниже температуры начала деформации твердых растворов систем MgO–FeO и $MgO–Fe_2O_3$. Если торкретируемый агрегат не обладает собственным источником тепла, в торкрет-массу вводят экзотермические смеси, содержащие, например, 4,13 % алюминиевого порошка, 11 % оксидов железа, 1,67 % CaF_2, 16,6 % доломита и 66 % периклазового порошка. Факельное торкретирование применяют для ремонта кислородных конвертеров, сводов мартеновских печей, патрубков вакууматоров и др.

Разновидностью факельного торкретирования является керамическая наплавка. В этом случае в сухую смесь дополнительно вводят топливный компонент. От температур кладки или другого источника тепла начинается экзотермическая реакция окисления с большим выделением тепла, в результате чего температура покрытия возрастает до 2000 °С и выше, а огнеупорные компоненты, расплавляясь, образуют монолитную структуру. Нанесение покрытия осуществляется устройством УКНП-5, представляющим собой камерный насос с запорно-регулирующей арматурой и соединительные рукава с торкретдержателем.

5.6.4. Технология огнеупорных растворов и мертелей

Огнеупорные растворы представляют собой водные суспензии специальных смесей разной консистенции, используемые при выполнении кладки для связывания отдельных ее элементов. Каждый раствор обычно состоит из четырех компонентов: основной инертной массы в виде тонкозернистого порошка, пластичного компонента, различных добавок, улучшающих связующие свойства раствора и воды. Иногда кладку ведут насухо, засыпая оставшиеся после притирки изделий тонкие швы порошком того же состава, что и изделия.

В некоторых случаях для связывания кладки применяют металлические пластины – прокладки (гладкие или гофрированные).

Растворы классифицируют на шамотные, динасовые, для углеродистых блоков и т. д. Каждая из этих групп содержит свои особые классификационные признаки. Они обычно характеризуют не сам раствор, а его твердую субстанцию – порошок, состоящий из инертных и вяжущих веществ, называемый мертелем.

Растворы должны удовлетворять некоторым общим требованиям, вытекающим из основного их назначения, – обеспечивать плотный шов, прочно связывающий элементы кладки. Эти общие требования таковы. Химический состав растворов, как правило, должен быть близок к химическому составу связываемых изделий; раствор не должен давать большой усадки; в шамотной кладке лучше применять расширяющийся мертель. Растворы, используемые в шамотной кладке, обычно приготавливают из сильно отощенных шамотом порошков. Содержание шамота в них достигает до 80–85 %. Эти многошамотные порошки позволяют получать растворы с общей усадкой не более 4–5 %.

Все мертельные растворы готовят в растворосмесителях принудительного перемешивания во избежание расслоения смеси. Мертельные растворы, замешанные на воде, следует перед использованием выдерживать в закрытой емкости в течение 12 ч для их гомогенизации, воздушно-твердеющие следует использовать сразу после их приготовления; допускается хранить их не более 24 ч в герметично закрываемой емкости. Растворы на гидравлических вяжущих следует использовать в течение 0,5–1,0 ч после их приготовления; хранить приготовленный раствор не допускается.

Зерновой состав порошка зависит от минимально допускаемой толщины шва кладки. Для получения прочного шва необходимо, чтобы размер наиболее крупных зерен был по крайней мере в 2–3 раза меньше толщины шва. Наибольший размер зерен мертеля в зависимости от допустимой толщины шва кладки приведен ниже:

Размер зерен, мм	0,50	0,75	1,00	1,5
Толщина шва, мм	0,5	1,0	1,5–2	2,0–3,0

Температурное объемное расширение шва и связываемых им изделий должно быть согласованным; в противном случае может происходить полный отрыв раствора от изделий кладки.

Схватываемость сырых растворов при обычной температуре и в службе при высоких температурах регулируют введением специальных добавок: раствора ЛСТ, крахмального клейстера, кальцинированной соды, растворимого стекла и др. Введение таких добавок в количестве 0,07–0,13 % называют пластифицированием. Благодаря пластифицирующим добавкам огнеупорные растворы приобретают необходимые пластические свойства при меньшем (~ в 2 раза) содержании воды, что позволяет получить прочный шов со значительно меньшими толщиной, пористостью и усадкой. Это подтверждается приведенными в табл 5.27 показателями огнеупорных растворов, приготовленных из обычного мертеля и пластифицированного.

***Таблица 5.27.* Показатели огнеупорных растворов, приготовленных из мертеля без добавок и пластифицированного**

Показатели	Мертель	
	без добавок	с пластифицирующими добавками
Водозатворение, %	45	21,5
Усушка, %	3	1,5
Усадка при 1500 °С, %	2,6	2,0
Предел прочности при сжатии, МПа	45,2	75,5
Открытая пористость, %	41,5	30,2

Пластифицирующие добавки в виде водного раствора, подогретого до 45–50 °С, вводят в мертель при помоле его в мельнице. Опыт показал, что при этом комки не образуются. Качественный раствор должен быть устойчивым и одновременно подвижным, т. е. при надавливании на него изделием должен заполнять все неровности поверхности кладки, не создавая трудности в процессе укладки. Кроме того, раствор не должен обезвоживаться раньше времени, должен сохранять свою пластичность и не расслаиваться до укладки на него изделия. На практике применяют следующие растворы: густой (аналогичный вязкой сметане) при толщине шва 3–4 мм, полугустой при толщине шва 2 мм, жидкий (консистенции сливок) при толщине шва 1 мм. Сухой мертель при пересыпке пылит. Достаточно иметь небольшую влажность (3–4 %), и пыления порошка не наблюдается.

Известны вещества, называемые кристаллогидратами, которые содержат определенное количество воды, и если воду отнять прокаливанием, то кристаллогидраты снова набирают ее из воздуха. Таким кристаллогидратом является хлористый кальций $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Прибавление к мертелю 2,5 % $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и 0,4 % ЛСТ обеспечивает оптимальную влажность мертеля в летних условиях (3,0–3,5 %), ниже которой мертель и изготовленный из него раствор не высыхают на воздухе и не пылят; ЛСТ склеивает дисперсные зерна в более крупные

агрегаты и способствует пластификации мертеля. Мертели с добавкой $CaCl_2$ и ЛСТ называют гигроскопическими пластифицированными. Их могут изготовлять в виде гранул (которые должны хорошо распускаться в воде) или в виде обычного порошка крупностью менее 2 мм. Характеристика алюмосиликатных мертелей приведена в табл. 5.28 и 5.29.

Укладку периклазовых изделий проводят или с периклазовым порошком без воды, или на цементе ВЦЗ и гексаметафосфате натрия. Цемент ВЦЗ состоит из 30–35 % чугунной стружки и 65–70 % периклазового порошка. Раствор приготовляют с сернокислым магнием. Периклазовый мертель на связке из гексаметафосфата натрия состоит из (50±15) % периклазового порошка фракции 1,0–0,063 мм и (50±15) % фракции мельче 0,063. Сверх 100 % вводят 25–35 % гексаметафосфата натрия плотностью 1,38–1,43 г/см³.

В перспективе кладка огнеупорных изделий на растворах заменится кладкой, при которой между изделиями располагаются пластинки толщиной 1–2 мм из пластмассы. В пластмассе тонко диспергирован огнеупорный заполнитель, расширяющийся из-за полиморфизма при нагревании. При службе пластмасса выгорает выше 800 °С, а огнеупорный заполнитель, расширяясь, заполняет объем шва. На участках кладки с температурой ниже 800 °С пластмасса сохраняется. Применение таких пластмассовых прокладок имеет ряд преимуществ: постоянство швов, совершенное заполнение пространства между двумя изделиями, высокая газоплотность кладки, нормальные санитарно-гигиенические условия при проведении кладочных работ.

5.6.5. Технология набивных масс

Набивные массы представляют собой неформованные огнеупорные смеси отощающих и связующих материалов, применяемые в увлажненном или сухом виде для футерования печей вместо огнеупорных изделий. Набивные массы малопластичны и укладываются под большим давлением с помощью вибротрамбовок. Преимуществом набивных футеровок является отсутствие швов. Такая футеровка должна быть плотной, стойкой к химическому воздействию и истиранию. Поэтому исходные материалы должны быть высокочистыми, с плотной структурой и специально подобранным зерновым составом. Пористость исходных порошков должна быть минимальной. Зерновой состав набивных масс обычно является дискретным, т. е. не содержит определенных фракций. Максимальный размер зерен зависит от зоны применения и способа формования. В среднем 40–70 % зерен массы имеют диаметр от 6 до 1 мм и 30–50 % – менее 0,3 мм.

***Таблица 5.28*. Физико-химические показатели алюмосиликатных мертелей по ГОСТ 6137**

Показатели	МП18	МШ39	МШ36	МШ31	МШ28	ММЛ62	ММК85	ММК77	ММК72
Массовая доля, %:									
Al_2O_3, менее	18	39	36	31	28	62	85	77	72
Fe_2O_3, не более	–	1,8	1,6	–	–	1,5	0,9	1,6	1,5
Na_2CO_3	0,12–0,18	0,12–0,18	–	–	0,12–0,18	0,12–0,18	–	0,12–0,18	0,12–0,18
ЛСТ	0,07–0,13	0,07–0,13	–	–	0,07–0,13	0,07–0,13	–	0,07–0,13	0,07–0,13
$\Delta m_{ппк}$, %	1,3–3,0	1,3–3,2	1,3–3,0	1,8–3,2	1,3–3,0	1,5–3,0	1,2–1,9	1,2–1,9	1,6–3,0
Огнеупорность, °С, не ниже	1610	1730	1730	1690	1650	1790	–	–	–
Содержание влаги, %, не более	6	5	5	–	–	5	2	3	5

***Таблица 5.29*. Зерновой состав алюмосиликатных мертелей по ГОСТ 6137**

Проход через сетку, номер	Содержание фракции, %, не более, в мертеле марки				
	МП18; МШ28	МШ39; МШ31	МШ36	ММК72	ММЛ62; ММК85; ММК77
2	100	–	–	–	–
1	–	100	100	–	–
05	60–94	95	95	100	100
009	–	60–85	60–90	60–85	70

В зависимости от заданных свойств применяют различные вяжущие вещества. Основная роль связующего заключается в получении прочной набивной футеровки и обеспечении ее удобоукладываемости. В качестве вяжущих применяют растворимые в воде соли ($MgSO_4$, H_3BO_4), жидкое стекло, органические вещества (ЛСТ, ПВС, ФФС, пек, смолы и др.). Углеродистые связки применяют преимущественно для изготовления футеровок, содержащих свободный CaO. После термообработки органическая связка превращается в углеродистую (коксовую).

При изготовлении набивной футеровки применяют в основном два способа формования: послойный и непрерывный. При послойном способе вся футеровка разбивается на несколько слоев толщиной в уплотненном состоянии не более 60 мм, и каждый слой утрамбовывается отдельно. Укладывают рыхлую массу не сразу на всю площадь, а на полосу шириной 70–80 см. При непрерывном способе массу трамбуют непрерывно, подавая ее небольшими порциями, вследствие чего создается возможность выполнять сравнительно толстую бесшовную футеровку с равномерной набивной плотностью без слоевых соединений. Разовая засыпка должна быть достаточной для набивки слоя толщиной 50–150 мм. При послойной набивке футеровки необходимо обеспечить между слоями сплошность и отсутствие дефектов. Это очень важно при набивке сводов электропечей для плавки стали.

Скорость трамбования зависит от вида печи и футеруемого участка. Так, подину электропечи периклазовыми набивными массами при одной трамбовке трамбуют со скоростью от 100 до 250 кг/ч. Влажность набивных масс 3–7 %. Футеровку высокочастотных индукционных печей, которая весьма чувствительна к содержанию влаги при нагреве и охлаждении, формуют сухими массами. Сухой способ применяют при футеровке дуговых печей с целью сократить длительность сушки при высоких температурах.

Одним из основных требований, предъявляемых к набивным массам, является небольшой рост, или постоянство их объема в службе. Для компенсации усадки в набивную массу вводят расширяющиеся материалы, которые или сами увеличиваются в объеме в результате перекристаллизации минералов (кварцит, минералы группы силлиманита и др.), или взаимодействуют при обжиге с компонентами набивной массы, образуя новые соединения, имеющие больший объем, чем суммарный объем веществ, вступивших в реакцию. В составы набивных масс рекомендуется вводить также спекающие добавки: плавиковый шпат, борный ангидрид, титаномагнетитовый концентрат, глину и др. Равномерное распределение добавок достигается совместным помолом при изготовлении тонкомолотой фракции или тщательным

смешением в смесителях фирмы «Айрих». Количество добавок ограничивают (~1–2 %) ввиду отрицательного их действия в процессе службы.

Промышленностью выпускаются алюмосиликатные, высокоглиноземистые, кремнеземистые, периклазовые, периклазохромитовые, хромитовые, углеродистые и углеродосодержащие, цирконистые, карбидкремниевые набивные массы и другие, различающиеся зерновым и химико-минеральным составами.

Огнеупорные предприятия поставляют набивные массы в увлажненном виде, упакованными в герметичную тару, предохраняющую массу от высыхания. Сухую массу увлажняют непосредственно перед набивкой. В алюмосиликатных набивных массах наиболее часто в качестве связки применяют фосфаты – оргофосфорную кислоту или ее соли. Характеристика некоторых составов муллитокорундовых масс приведена в табл. 5.30.

Таблица 5.30. **Характеристика муллитокорундовых масс**

Показатели	ММКТ-80	ММК-75	ММКУ-1	ММКУ-2	МКН-94*[1]	МКН-90*[1]
Массовая доля, %:						
Al_2O_3, не менее	80	75	88	88	94	90
Fe_2O_3, не более	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1.5
P_2O_5	1,8–2,5	2,5–3,5	2,5–3,0	2,5–3,0	1,5*[2]	4,5*[2]
$\Delta m_{прк}$, %	0,6–0,8	–	6–8*[3]	9–14*[3]	<0,8	<0,8
Влажность, %	2,5–3,5	3,3–4,0	4,5–5,5	5,5–6,5	<0,8	<0,8
Проход, %, через сетку, номер:						
3,2, не менее	97	95	97	97	75–80	75–80
1	60–75	55–70	>45	>45	50–55	50–55
05, не более	60	55	>40	>40	40–45	40–45
009	30–35	33–43	36–46	36–46	27–32*[4]	27–32*[4]

*[1] Содержится 3–4 % CaO.
*[2] Указано содержание SiO_2, %.
*[3] В том числе углерода.
*[4] Указан проход через сетку № 0063.

Набивные огнеупорные материалы для желобов и леток доменных печей содержат в своем составе как традиционные компоненты (шамот, кварцевый песок, кокс, глину, пек и смолы), так и новые (графит, кремний, карбид кремния, глинозем, боксит, нитрид кремния), а в качестве связующих – синтетические смолы и пеки с высокой температурой размягчения. Традиционный состав желобной массы, мас. %: шамот 40–50; глина (пластичная) 13–17, квар-

Таблица 5.31. **Физико-химические показатели желобных масс**

Показатели	ВГМН-11	ВГМТ-11	ВГМН-23	ВГМВ-21	ВГМВ-21Б	ВГМВ-23	ВГМВ-23Б	ВГМВ-23А	ВГМТ-2	ВГМТ-23	ВГМВ-15	ВГМВ-16
Тип массы	Набивная	Торкрет	Набивная	Виброналивная					Торкрет		Виброналивная	
Зона применения	Желоб	Ремонт желоба	Желоб – зона чугуна			Желоб – зона шлака	Желоб	Желоб – зона чугуна	Ремонт желоба		Желоб – зона шлака	
Длительность твердения до снятия шаблона, ч	–	–	–	36–48 (при 110°С)	8–12 (при 180°С)	36–48 (при 110°С)	8–12 (при 180°С)	36–48 (при 110°С)	–	–	–	–
Массовая доля, %: Al_2O_3, % не менее Fe_2O_3, % не более	 56 2,0	 56 2,0	 67 2,0	 75 1,5	 70 1,5	 55 1,5	 55 1,5	 55 1,5	 60 2,0	 50 1,5	 68 1,0	 70 1,0
Массовая доля влаги, %	6,0–7,5	6,0–7,5	5,0–6,0	≤4,5	4,0–4,5	≤4,5	3,5–4,0	3,5–4,0	4,0–6,0	4,0–6,0	–	–
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее (после термообработки при температуре, °С)	10 (800)	10 (800)	30 (1000)	30 (1000)	30 (1000)	25 (1000)	30 (1000)	30 (1000)	15 (1000)	≥15 (1000)	30 (1000)	35 (1000)
Открытая пористость, %	25–34	25–34	23–29	19–24	19–26	19–25	19–23	19–23	27–32	27–32	18–20	18–20
Линейные изменения, %, не более (после термообработки при температуре, °С)	1 (800)	1 (800)	1 (1000)	1 (1000)	1 (1000)	1 (1000)	1 (1000)	1 (1000)	1 (1000)	1 (1000)	0,5 (1000)	0,5 (1000)
Зерновой состав, мм, менее	10	4	10	10	10	10	10	10	4	4	–	–

цевый песок 17–23, каменноугольный пек (с добавкой графита 5–7 %) до 16 %, кокс 40–60. В этом случае кокс и каменноугольный пек размалывают, а затем добавляют глину и карбид кремния (до 20 % массы молотых материалов).

ОАО «Динур» выпускает для футеровки желобов набивные массы и торкрет-массы (ВГМН-23, ВГМТ-21 и ВГМТ-23) на связке из высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла, боксита, муллита и других связок, а также виброналивные бетоны (ВГМВ-21, ВГМВ-21Б и др.) на этих же связках (табл. 5.31). В новых бетонах и набивных массах для транспортных желобов применяют высокоглиноземистый цемент и разжижающие добавки. Такие массы отличаются высокими служебными свойствами и, что важно, являются экологически чистыми. Стойкость футеровки желобов из масс ВГМВ-15 и ВГМВ-16 в условиях

эксплуатации ОАО ММК до первого ремонта составила 169 тыс. т чугуна. Современная технология получения набивных желобных масс включает следующие основные технологические операции: подготовку сырья (сушка), дробление и классификацию на отдельные фракции, получение тонкомолотых составляющих шихты, дозирование компонентов шихты, приготовление желобной массы и упаковку готовой продукции.

Набивные и наливные желобные массы являются многокомпонентными, включающими огнеупорный заполнитель (высокоглиноземистый шамот, обожженный боксит, карбид кремния, графит) и связующее. Высокоглиноземистый шамот или боксит содержит не менее 80 % Al_2O_3 и применяется в виде фракций 3–7, 3–1, мельче 1 и мельче 0,1 мм. Карбид кремния используют в виде фракций мельче 1, 0,2–2,0 и мельче

1,5 мм (зернистостью по ГОСТ 3648 125-Н, 63-Н, 32-Н, 12-Н, 10-Н, 6-Н и 5-Н) с содержанием основной фазы SiC не менее 92 %, углерода не более 2 %. Из этих фракций дозированием получают зерновой состав, отвечающий содержанию SiC в набивной массе: остаток на сетке с размером ячейки 1 мм 0, 0,5 мм 53, 0,2 мм 35; 0,1 мм 12, менее 0,1 мм 1.

Для получения тонких фракций используют избыточные фракции наполнителя путем их помола в шаровой или трубной мельнице до размера зерен <0,1 мм (остаток на сите 0,1 мм не более 20 %).

Смешение компонентов шихты производят в смесителях фирмы «Айрих» по режиму: сухое смешение в течение 3–4 мин, подача первой половины воды (смешение 3–4 мин), введение второй половины порции воды и смешение 2–3 мин. Общая длительность смешения составляет 8–10 мин. Готовую массу влажностью 6,5–7,0 % упаковывают в герметичные полиэтиленовые мешки, укладывают на поддоны с последующим скреплением термоусадочной пленкой. Графит или кокс, бой графитовых электродов, цементы, а также специальные добавки (премиксы) применяют в состоянии поставки, дополнительную обработку они не проходят.

Леточные набивные массы применяют при эксплуатации доменных печей для забивки чугунных леток и ремонта футеровки горна в районе чугунных леток после каждого выпуска чугуна.

Производимые в России леточные массы изготовляют путем смешения оксидных материалов (шамота, огнеупорной глины) с пеком и углеродным материалом (коксом) по двум вариантам. В первом случае в качестве связки (жидкой фазы) при затворении леточной массы используют воду, во втором – обезвоженную каменноугольную препарированную смолу. Массы для забивки летки должны обладать следующими свойствами: пластичностью (хорошо проходить в канал летки и заполнять в ней пустоты и трещины); быстро затвердевать при нагреве; иметь достаточную пористость для быстрого удаления влаги при разогреве; иметь малую усадку для устранения образования трещин; обладать высокой устойчивостью к воздействию доменных шлаков и механической прочностью против воздействия струи жидкого чугуна и шлака, вытекающих из летки.

Исходным сырьем для производства леточных масс являются кварциты фракций мельче 3 и мельче 0,09 мм, углеродные материалы, карбид кремния, пластичная глина, ПАВ, органическая связка и вода. Кварциты применяют чистые с содержанием SiO_2 не менее 97 %; тонкую фракцию кварцита получают помолом крупной фракции в трубной мельнице до остатка на сетке с размером ячейки 0,09 мм не более 20 %.

Пластичная глина должна содержать Al_2O_3 не менее 28 % и Fe_2O_3 не более 4,5 %, иметь число пластичности не менее 15. Влажность глины, поступающей в производство после сушки и помола, не более 2,0 %. Зерновой состав глины после помола тонкодисперсный, остаток на сетке № 01 не более 10 %. Шихта, содержащая тонкодисперсные порошки углеродистого компонента, глины и кварцита, плохо смачивается водой и органическими премиксами, поэтому ее предварительно увлажняют ПАВ, а затем вводят подогретый до 50–60 °С жидкий премикс С-ГМ2 или УЛМ. Примерный состав шихты леточной массы, мас. %: кварцит (<0–3 мм) 55, тонкомолотый кварцит (<0,09 мм) 10, пластичная глина 13, углеродный компонент 6, ПАВ 2; премикс 11–12, тонкодисперсный SiC 3, вода 1,0–1,5. Для доменных печей большого объема в качестве основных компонентов пластичной леточной массы рекомендуется использовать корунд, боксит, карбид кремния, пек и смолу.

Компоненты смешивают в смесителях. После сухого смешения порошков в течение 2 мин в смеситель подают воду и пар для ускорения получения пластических свойств глины. При достижении требуемой влажности массы в смеситель подают первую половину необходимого количества премикса и массу перемешивают еще 2–3 мин, после чего вводят остальную часть премикса и затем перемешивание продолжается до появления в смесителе гранул. Смешанная масса из смесителя фирмы «Айрих» подается в другой смеситель типа СМ-114, в котором в течение 3–5 мин происходят процессы окомкования массы и равномерного распределения премикса. После обработки массы в смесителях она содержит большое количество воздуха, захваченного в процессе смешения и окомкования, который затем удаляют обработкой массы в вакуум-прессе. Разрежение в камере пресса должно составлять 0,6–0,8 ат. На выходе ленточного вакуум-пресса брус разрезается на отдельные брикеты, которые упаковывают и отправляют на вылеживание при температуре не ниже 15 °С в течение 1 мес и только потом отправляют потребителям. В процессе вылеживания пластичность массы повышается в результате усреднения компонентов массы.

Готовая леточная масса должна иметь следующие показатели: число пластичности 14–22, плотность не менее 1,95 г/см^3; открытую пористость после термообработки в коксовой засыпке при 800 °С 26–33 %, предел прочности при сжатии после термообработки в коксовой засыпке при 800 °С не менее 1,5 МПа; линейный рост после термообработки при 800 °С 0,5–3,0 %. ОАО «Динур» производит леточные массы на основе кварцитового (КВМЭ-175) и корундового (ВГМЭ-241)

минеральных заполнителей. Последняя производится с использованием синтетических смол с низким содержанием бенз(а)пирена (<10 ppm) и свободного фенола (<0,4 %) и обладает более высокими эксплуатационными свойствами. Ее предел прочности при сжатии после сушки при 180 °С составляет 4–8 МПа, после обжига при 800 °С в коксовой засыпке 6–10 МПа, плотность не менее 2,0 г/см³, открытая пористость 27–31 %; выход летучих менее 11 %. Масса является безводной и быстротвердеющей, с высокой коррозионной устойчивостью.

5.6.6. Технология синтетического клинкера Мартенит

Синтетический металлургический порошок Мартенит представляет собой неформованный материал с периклазовой основой, не требующий при набивке подин и откосов сталеплавильных печей добавки плавней; последние заменяются в нем $2CaO{\cdot}Fe_2O_3$ и небольшим количеством других плавней и соединений, равномерно распределенных в основной периклазовой массе. Чистый периклазовый порошок удовлетворительно спекается при 1700–1800 °С, т. е. при температурах, при которых формирование подин и откосов не может осуществляться, поэтому для облегчения спекания периклазового порошка к нему добавляют материалы, облегающие и способствующие спеканию.

Вводимые в периклазовый порошок в количестве 15 % различные химические соединения (FeO, $2CaO{\cdot}SiO_2$, $CaO{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$, $2CaO{\cdot}Fe_2O_3$ и $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$) образуют жидкую фазу, причем ее количество с повышением температуры до 2000 °С увеличивается (кроме добавки FeO); добавки $2CaO{\cdot}Fe_2O_3$ и $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ обеспечивают небольшой прирост расплава (рис. 5.20). Наиболее предпочтительным соединением является $2CaO{\cdot}Fe_2O_3$, так как оно легко синтезируется; оксиды кальция и железа – широко доступные материалы. Кроме того, это соединение имеет и другие преимущества.

Вязкость расплава, как это видно из рис. 5.21, достигает небольшой, почти предельно малой величины, равной 0,025 Па·с, уже при 1450 °С, в то время как вязкость мартеновского шлака во много раз больше. Кроме того, $2CaO{\cdot}Fe_2O_3$ при введении его в количестве 10 % обеспечивает лучшее спекание периклазового порошка (рис. 5.22). Из других преимуществ $2CaO{\cdot}Fe_2O_3$ как спекающей добавки А.С. Бережной отмечает удаление с поверхности кристаллов MgO силикатных пленок, т. е. на поверхности кристаллов периклаза проходят реакции замещения силикатов, затрудняющих рост этих кристаллов, на фер-

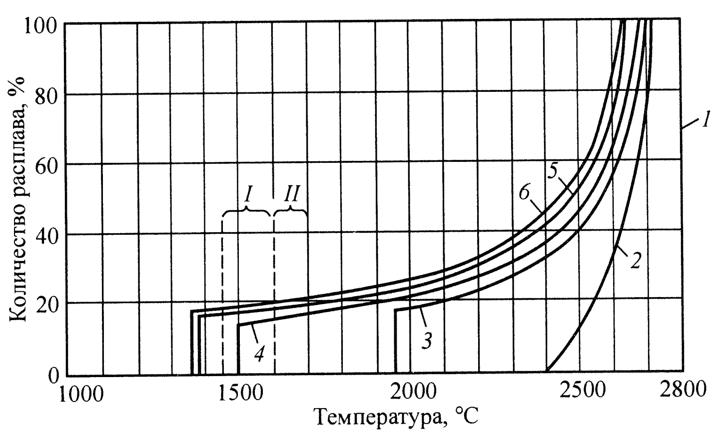


Рис. 5.20. Кривые, показывающие количество расплава с добавкой 15 % различных соединений MgO, в зависимости от температуры:

1 – 100 % MgO; *2* – с FeO; *3* – с Ca_2SiO_4; *4* – с $CaMgSiO_4$; *5* – с $Ca_2Fe_2O_5$; *6* – с $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$; *I* – температура обжига; *II* – температура службы

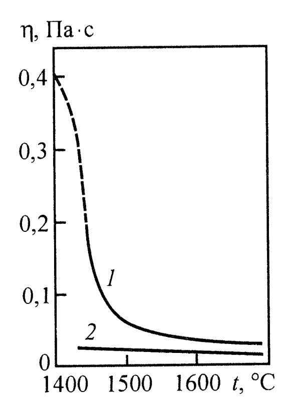


Рис. 5.21. Вязкость η расплавов (по Энглеру) в зависимости от температуры *t*:

1 – основной мартеновский шлак; *2* – дикальциевый феррит (получено экстраполяцией из близких к нему составов)

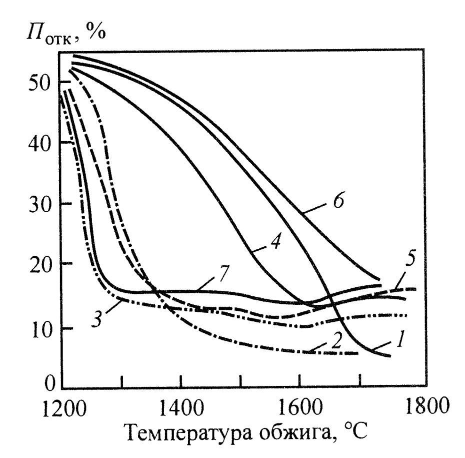


Рис. 5.22. Открытая пористость периклазовых брикетов, полученных с добавкой 10 % различных соединений, в зависимости от температуры обжига:

1 – 100 % MgO; *2* – с $MgFe_2O_4$; *3* – с $Ca_2Fe_2O_5$; *4* – с $CaMgSiO_4$; *5* – с $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$; *6* – с Ca_2SiO_4; *7* – с 5 % Ca_2SiO_4 + 5 % $MgAl_2O_4$

риты. Иначе говоря, между минеральными фазами периклазового порошка и $2CaO\cdot Fe_2O_3$ протекают реакции замещения

$$\underbrace{\underset{\text{Периклаз}}{MgO} + \underset{\text{Форстерит}}{2MgO\cdot SiO_2} + \underset{\text{Монтичеллит}}{CaO\cdot MgO\cdot SiO_2}}_{\text{Периклазовый порошок}} + 2CaO\cdot Fe_2O_3 \rightarrow \underbrace{\underset{\text{Периклаз}}{MgO} + \underset{\text{Двухкальциевый силикат}}{2CaO\cdot SiO_2} + \underset{\text{Магнезиоферрит}}{MgO\cdot Fe_2O_3}}_{\text{Периклазовый порошок (Мартенит)}}$$

В результате химической реакции связка, образующаяся между кристаллами периклаза, изменяет свой минеральный состав и содержит $2CaO\cdot SiO_2$ и $MgO\cdot Fe_2O_3$, причем последняя фаза с MgO образует твердые растворы, способствующие спеканию и рекристаллизации периклаза.

В системе $MgO–CaO–Fe_2O_3$ тройная эвтектика имеет температуру плавления около 1200 °С и содержит примерно 9 % MgO. Кривая плавкости псевдобинарной системы $2CaO\cdot Fe_2O_3$–MgO имеет температуру эвтектики 1374 °С и содержит 9,3 % периклаза (рис. 5.23). Поэтому используемое сырье должно содержать не более 5–6 % кремнезема, так как при наличии в исходных материалах CaO в окончательном продукте (Мартените) всегда будет получаться $2CaO\cdot SiO_2$, требующий стабилизации и являющийся малоэффективной спекающей добавкой к периклазовому порошку. Шихта для производства Мартенита составляется чаще всего из MgO-содержащего сырья, железной руды или окалины и CaO-содержащих материалов. Так как процесс производства Мартенита связан с осуществлением химических реакций образования ферритов кальция, которые должны быть равномерно распределены в периклазовом порошке, требуется производить тонкий помол компонентов шихты.

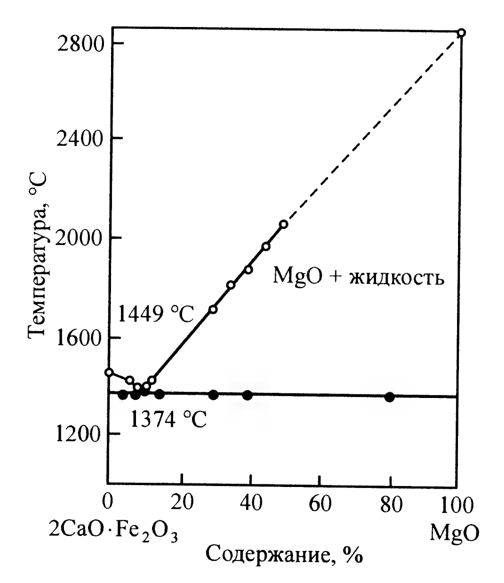


Рис. 5.23. Диаграмма плавкости системы $2CaO\cdot Fe_2O_3$–MgO

По одному из вариантов шихту составляют примерно из 10 % окалины; 30 % карбоната кальция и 60 % каустического магнезита. Синтез ферритов кальция ($CaO\cdot Fe_2O_3$ и $2CaO\cdot Fe_2O_3$) заканчивается полностью уже при 1200 °С, но эта температура недостаточна для получения спеченного Мартенита; конечная температура обжига равна примерно 1500 °С. Обжиг ведут во вращающихся печах. Зерновой состав Мартенита такой же, как и у металлургического периклазового порошка, поэтому его помол и рассев проводят с использованием оборудования для получения периклазовых порошков. Предварительный отсев крупнозернистого клинкера на ситах холодильников упрощает и удешевляет производство Мартенита.

По второму варианту предварительно синтезируют ферриты кальция, которые затем тонко измельчают и добавляют к периклазовому порошку. Готовый клинкер имеет ориентировочно следующий состав, мас. %: MgO 73–83, CaO 8–15, SiO_2 1,5–3,0, Fe_2O_3 5–8, огнеупорность не ниже 1780 °С, кажущаяся плотность 2,0–2,8 г/см^3. Зерновой состав, мас. %: фракция 8–5 мм 2–5, 5–3 мм 15–22, 3–1 мм 19–25, 1–0,1 мм 29–37 и мельче 0,1 мм 20–26. Для снижения пылевыделения порошков их обмасливают. Содержание обмасленного компонента составляет 2,0–3,5 %.

Мартенитовые набивные массы применяют для начальной набивки подины и проведения промежуточных ремонтов. При ремонте футеровки подин и откосов мартеновских печей общий удельный расход масс Мартенита составляет около 2,5 кг/т стали, в то время как расход периклазового порошка марки ППП-86 5,2–5,4 кг/т стали. ОАО «Комбинат «Магнезит» производит мартенитовые порошки марок Мартенит-Пм, Мартенит-Ом и Мартенит-Пэ, незначительно различающиеся между собой по некоторым физико-техническим показателям.

Близким аналогом Мартениту является набивная масса Ankerharth для футеровки подин дуговых печей, получаемая обжигом природных магнезитов (Австрия), отвечающих по химическому составу требованиям по содержанию основных компонентов MgO, CaO, Fe_2O_3 и имеющих низкое содержание Al_2O_3 и SiO_2. Высокое содержание CaO (20–26 %) в массах Ankerharth ограничивает миграцию в огнеупор высококремнеземистых шлаков в результате образования $2CaO\cdot SiO_2$ и $3CaO\cdot SiO_2$; при содержании $3CaO\cdot SiO_2$ более 5 % происходит стабилизация двухкальциевого силиката и тем самым предотвращается его полиморфный распад при охлаждении печи. В этом случае соотношение CaO/SiO_2 в шихте должно быть больше 10.

5.6.7. Технология модификаторов сталеплавильных шлаков

Для получения в конвертере шлакового расплава с заданными свойствами используют различные материалы как природного, так и искусственного происхождения. Обычно в качестве модификаторов (флюсов) используют природные материалы: доломит, доломитизированную известь, магнезит и др. Использование природных материалов в качестве модификаторов позволило повысить стойкость футеровки конвертеров и тем самым увеличить производительность и снизить себестоимость стали.

Продувка стали кислородом повысила содержание FeO в шлаке особенно в первый период, в ходе которого происходит формирование жидкотекучего шлака за счет растворения в нем извести или доломита. В этот период наблюдается наибольший износ периклазоуглеродистой футеровки вследствие обезуглероживания слоя на границе огнеупора с окислителем, в качестве которого может быть как кислород атмосферы конвертера, так и шлак, содержащий FeO; удаления обезуглероженного слоя (эрозия) и его растворения в шлаке (коррозия). Скорость окисления углеродной составляющей определяет толщину обезуглероженной зоны и стойкость огнеупорной футеровки. Высокая скорость растворения связана с большим содержанием FeO и низкой основностью шлака.

Повысить стойкость периклазоуглеродистой футеровки в этот период можно путем формирования высокостойкого гарнисажного покрытия на основе шлака предыдущей плавки. Такой шлак должен быть высокоосновным и с низким содержанием FeO. Для формирования шлака, отвечающего этим требованиям, в него вводят модификаторы (флюсы), изменяющие его химический состав и агрессивность по отношению к огнеупорной футеровке.

Из первого закона Фика следует, что скорость растворения материала тем меньше, чем меньше градиент концентрации $\Delta C = C_{нас} - C$, где $C_{нас}$ – концентрация насыщения растворяющегося материала в данном расплаве; C – текущая концентрация в данный момент.

Для большинства конвертерных шлаков $C_{нас}$ оксидом магния составляет 8–10 %. Следовательно, если в шлаке будет достигнута текущая концентрация C, равная $C_{нас}$, растворение футеровки резко уменьшится. Для увеличения содержания в шлаке MgO применяют модификаторы, которые за ограниченное время пребывания в шлаке быстро растворяются, увеличивают количество MgO до значения, больше чем $C_{нас}$, и тем самым затрудняют переход MgO из футеровки в шлак. ОАО «Комбинат «Магнезит» производит различные модификаторы (флюсы), химический состав которых приведен в табл. 5.32.

Таблица 5.32. **Химический состав модификаторов сталеплавильных шлаков**

Марка модификатора*	MgO, не менее	SiO_2, не более	Fe_2O_3, не менее	C, не менее	$\Delta m_{прк}$, не более
СМГ-0	65	3	–	–	30
СМГ-1	50	3	–	–	42
СМГ-10	55	5	8	–	35
СМГ-5С	49	3	–	4	45
СМГ-10С	47	3	–	8	47
СМГ-15С	45	3	–	12	45
СМГ-10/10С	45	3	8	8	45
ММУ-Б	60	3	–	20–25	30
ФОМ	70	5	4–10	–	1
ФМБУЖ	80–90	4	4–8	4–8	2–3

* СМГ – самораспадающиеся магнезитовые гранулы; ММУ– модификатор магнезиальный углеродосодержащий брикетированный; ФОМ – флюс ожелезенный магнезиальный; ФМБУЖ – флюс магнезиальный брикетированный с углеродом и оксидами железа.

Предприятие производит два вида продукции – в виде гранул и брикетов.

Производство самораспадающихся магнезиальных гранул (СМГ)

Схема производства модификаторов типа СМГ показана на рис. 5.24. Модификаторы шлака СМГ изготавливают из тонкомолотых смесей исходных магнезиальных материалов с введением в шихту каустического магнезита, кокса, железистых добавок. Состав СМГ зависит от марки модификатора (см. табл. 5.32). Основным компонентом СМГ является карбонат магния $MgCO_3$. В конвертере при высокой температуре гранулы распадаются вследствие быстрого разложения $MgCO_3$ и $Mg(OH)_2$, сопровождающегося выделением CO_2 и паров H_2O и образованием высокодисперсного MgO. Углерод ускоряет распад гранул. Помол материалов производят в трубной мельнице до получения 5–10 % частиц размером не более 0,063 мм.

Гранулирование тонкомолотых порошков производят на тарельчатом грануляторе, работающем в непрерывном режиме. Тонкомолотую смесь увлажняют водой путем разбрызгивания форсункой. Готовые гранулы пересыпают через борт тарели на конвейерную ленту, на которой одновременно происходят подсушка и набор прочности гранул за счет гидратации каустического MgO по реакции $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$.

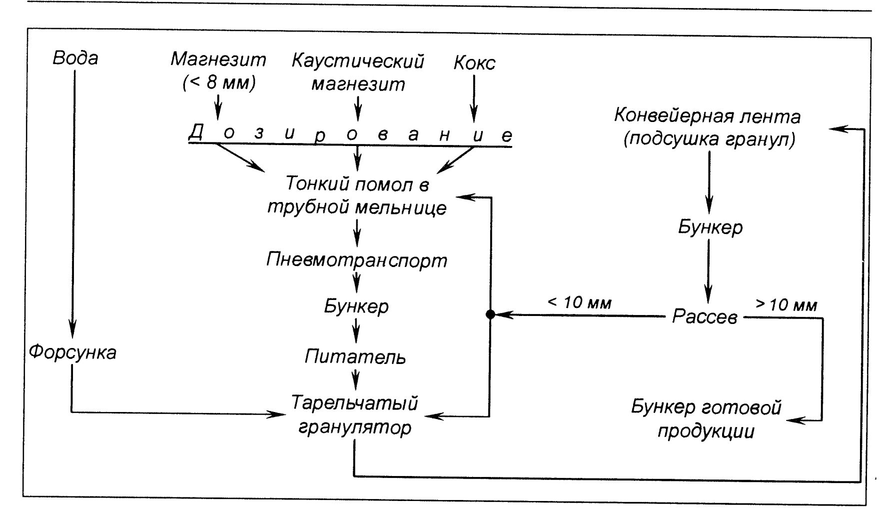


Рис. 5.24. Технологическая схема производства самораспадающихся магнезиальных гранул

Требуемая прочность гранул достигается при их хранении в течение 40–60 мин. После подсушки гранулы рассевают на две фракции: 40–10 и мельче 10 мм. Гранулы фракции мельче 10 мм возвращают на повторное гранулирование или на помол в трубную мельницу. Предел прочности при сжатии готовых гранул диаметром 10 и 20 мм после 1-сут хранения составляет соответственно от 200–250 до 415–460 Н/гранулу, кажущаяся плотность 2,19–2,26 г/см³, насыпная плотность 1,20–1,25 г/см³. Сроки схватывания магнезиально-коксовой смеси при гранулировании зависят от содержания в шихте углерода (табл. 5.33).

***Таблица 5.33.* Сроки схватывания магнезиальноуглеродистых гранул в зависимости от содержания в них кокса**

Марка	Массовая доля кокса, %	Срок схватывания, мин	
		начало	конец
СМГ-5С	5	9	13
СМГ-10С	10	13	19
СМГ-15С	15	12	20

Углеродосодержащие СМГ применяют в основном при нанесении шлакового гарнисажа на футеровку конвертера азотом высокого давления. Содержащийся в них углерод способствует снижению содержания оксидов железа в шлаке, повышая их вязкость и тугоплавкость. Стойкость гарнисажного покрытия при этом возрастает.

Производство флюса ожелезенного магнезиального (ФОМ)

Модификатор ФОМ растворяется в шлаке хуже, чем СМГ, но за счет высокого содержания в нем MgO (до 90 %) образует в шлаке конгломераты с повышенным содержанием MgO, которые в процессе раздува шлака азотом оседают на футеровке конвертера и образуют высокомагнезиальный гарнисаж. Применение высокомагнезиальных флюсов позволило повысить стойкость футеровки конвертеров на 30–50 %. Технологическая схема производства ФОМ показана на рис. 5.25.

Исходными материалами для получения ФОМ являются магнезит ($MgCO_3$) фракций мельче 8 или мельче 40 мм, каустический магнезит или оксиды железа в виде сидерита ($FeCO_3$) или агломерата сидерита (55–70 % Fe_2O_3). Материалы дозируют в следующем соотношении

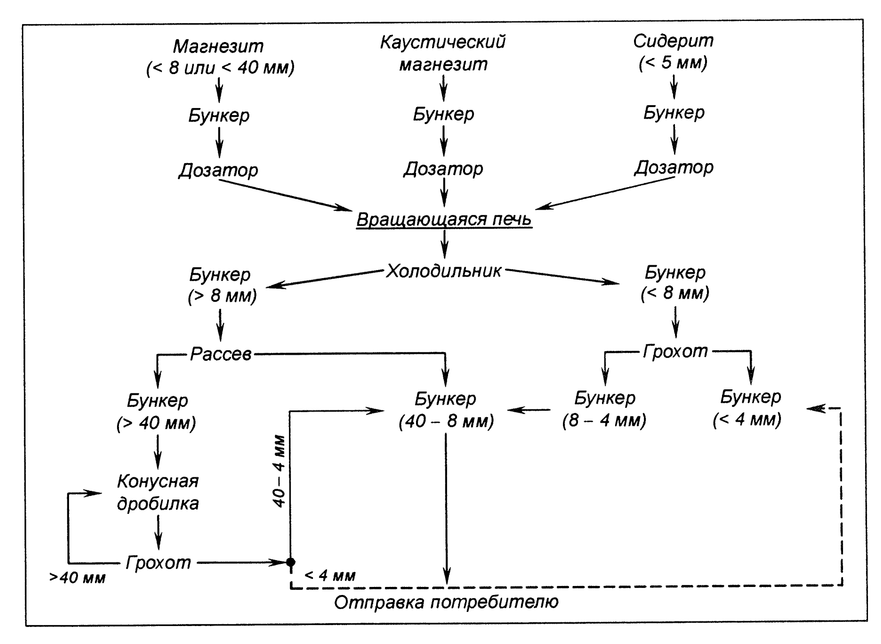


Рис. 5.25. Технологическая схема производства флюса ожелезенного магнезиального (ФОМ)

(примерно), мас. %: магнезит 40, каустический магнезит 55, сидерит 5–7, смесь подают во вращающуюся печь и обжигают при температуре около 1500 °С. В результате обжига и последующей переработки получают ФОМ фракции 40–4 мм, который отправляют потребителю. Мелкая фракция (<4 мм) подлежит дальнейшей переработке и применяется для получения брикетов ФМБУЖ (флюсы магнезиальные брикетированные углеродистые с оксидами железа). Выход мелкой фракции составляет около 40 %. Гранулы ФОМ размером более 40 мм подвергают дроблению в конусной дробилке КМД 1200 до получения кусков размерами не более 40 и менее 4 мм. Структура гранул неоднородна: они подразделяются на сплошные и с ядром внутри. Внутри ядра имеется каверна, содержание Fe_2O_3 в которой выше, чем в среднем составе ФОМ, и составляет 18–31 %. Минеральный состав ФОМ, мас. %: периклаз 92, силикаты 8–12, остальные фазы (монтичеллит, герцинит) 1. Кажущаяся плотность гранул ФОМ составляет 2,6–2,8 г/см^3, открытая пористость 27–33 %, предел прочности при сжатии 1300–1500 Н/гранулу. Присадку ФОМ в конвертер в основном осуществляют в завалку и до израсходования 4–6 тыс. м^3 кислорода/мин.

Производство брикетов ФМБУЖ

Модификатор ФОМ фракции мельче 4 мм по технологическим причинам производства стали в конвертер не подают. Большие скорости газовых потоков уносят ее с газами, и флюсы осаждаются в системах газоочистки. Мелкодисперсные частицы модификатора растворяются в шлаке быстрее и их необходимо использовать. Фракцию мельче 4 мм модификатора ФОМ подвергают переработке по технологической схеме, показанной на рис. 5.26.

Введение в состав брикетов углерода (кокс) фракции мельче 1 мм за счет теплоты сгорания способствует повышению температуры и увеличению скорости растворения брикета. Шихту изготовляют из порошков модификатора ФОМ фракции мельче 4,0 мм (80–85%), каустического магнезита мельче 0,063 мм (не более 8 %) и ЛСТ (не более 6 % сверх 100 %). Порошки увлажняют водным раствором ЛСТ плотностью 1,1–1,3 г/см^3 и тщательно перемешивают в течение 5–10 мин в смесителях типа СМ-114. Готовую массу подают на брикетирование после предварительной выдержки в кюбеле в течение 20–25 мин. Массу брикетируют на пресс-вальцах ПБВ-700/300-200П производительностью до 50 т/ч, выпускаемых ЗАО НПО «Спайдермаш». После прессования для повышения прочности и удаления влаги брикеты сушат при 150–200 °С на ленточном сетчатом конвейере, обогреваемом газовыми горелками. Высушенные брикеты рекомендуется перед погрузкой охлаждать в бункере до нормальной температуры; при этом их прочность возрастает. Прочность брикетов после сушки должна быть достаточной для их погрузки механизированным способом и транспортирования к потребителю; как правило, их предел прочности при сжатии составляет 10–20 МПа.

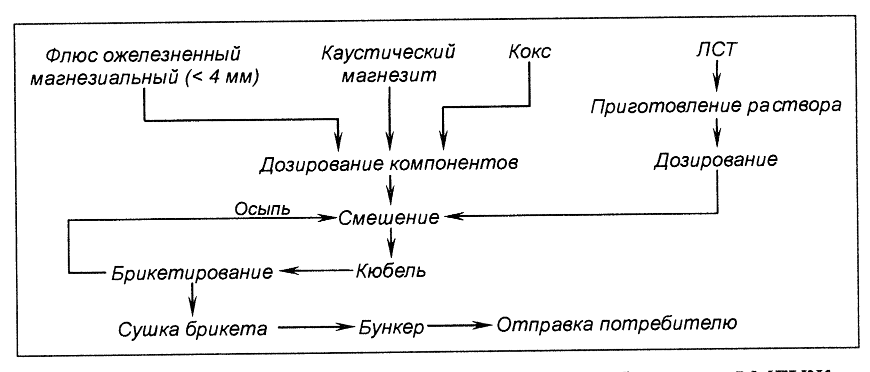


Рис. 5.26. Технологическая схема производства брикетов ФМБУЖ

Глава 6

СЛУЖБА ОГНЕУПОРОВ В МЕТАЛЛУРГИИ

Применение огнеупоров в промышленных печах принято называть службой огнеупоров, которая включает определение условий эксплуатации (температура, время, состав газовой среды, механические напряжения, действие различных интенсификаторов тепловых процессов и т. п.); изучение физико-механических и химико-минералогических процессов, происходящих в огнеупорах под влиянием условий эксплуатации; разработку мероприятий по защите огнеупоров; рекомендации по выбору и созданию новых огнеупоров, свойства которых удовлетворяли бы условиям службы. Служба огнеупоров как техническая дисциплина выполняет роль «обратной связи» с технологией огнеупоров.

В зависимости от условий эксплуатации срок службы огнеупоров колеблется от 3–10 лет в футеровке доменной печи до 40–1500 ч в агрегатах транспортировки стали в ковшах и миксерах и от 20 до 1500 мин при работе в продувочных фурмах и шиберных затворах. От условий эксплуатации значительно зависят расход огнеупоров на единицу продукции (кг/т стали), их технико-экономическая эффективность. Например, замена динасовых сводов мартеновских печей на своды из основных огнеупоров, произведенная в 1950–1955 гг., позволила повысить выплавку стали на 15 %. Увеличение доли непрерывной разливки в общем объеме стали привело к тому, что более чем в 90 % развитых стран расход огнеупоров снизился до 15 кг/т необработанной стали, например до 9, 8 кг/т в Японии в 2003 г. Уменьшение удельного расхода происходит более интенсивно для формованных огнеупоров в сравнении с неформованными, таким образом, доля неформованных огнеупоров постепенно увеличивается.

Все возрастающее значение монолитных огнеупоров связано с разработкой и применением низко- и ультранизкоцементных бетонов, в рецептуре которых используются новые виды глиноземов – табулярный, реактивный, дисперсный, обожженный, высокоглиноземистые цементы и др. (табл. 6.1). Однако следует иметь в виду, что в структуре

себестоимости футеровки из штучных огнеупоров трудозатраты составляют около 70 %, а стоимость материала 30 %; для монолитной футеровки эти показатели равны соответственно 20 и 80 %. Поэтому выбор, разработка и совершенствование наименее энергоемкой, экономически эффективной и экологически чистой технологии является актуальной проблемой.

Таблица 6.1. **Применение глинозема в сталеплавильном производстве**

Зона футеровки, готовое изделие	Тип огнеупора	Удельный расход, кг/т	Вид глинозема					
			табулярный	обожженный	реактивный	дисперсный	диалюминатный цемент	шпинель
Доменная печь								
Шахта	Высокоглиноземистые формованные огнеупоры и бетоны	0,5–0,8	+		+	+	+	
Леточная масса	Огнеупоры системы Al_2O_3–SiC–SiO_2–C	0,5–0,8	+		+	+		
Главный желоб	Массы системы Al_2O_3–SiC–SiO_2	0,3–0,6	+	+	+	+	+	
Шлаковый желоб	Бетоны системы Al_2O_3–SiC–SiO_2	0,15–0,30			+	+	+	
Транспорт чугуна								
Миксеровоз	Высокоглиноземистые формованные огнеупоры и бетоны	0,4–0,5	+		+	+	+	
Чугуновозный ковш		0,4–0,5	+		+	+	+	
Дуговая печь								
Стены, подина	Бетоны системы Al_2O_3–Al_2O_3·MgO и формованные огнеупоры	0,1–0,3	+		+	+	+	+
Сталеразливочный ковш								
Дно, стены	Бетоны системы Al_2O_3–Al_2O_3·MgO–MgO, высокоглиноземистые и формованные огнеупоры Al_2O_3–MgO–C	1,5–4,0	+	+	+	+	+	+

Продолжение табл. 6.1

Зона футеровки, готовое изделие	Тип огнеупора	Удельный расход, кг/т	Вид глинозема					
			табулярный	обожженный	реактивный	дисперсный	диалюминатный цемент	шпинель
Арматурный слой	Высокоглиноземистые бетоны	<0,05	+	+	+	+	+	
Готовые изделия								
Донная продувочная фурма, гнездовой блок, верхняя продувочная фурма	Бетоны системы Al_2O_3–$Al_2O_3 \cdot MgO$	0,15—0,25	+	+	+	+	+	+
Плиты для шиберного затвора	Огнеупоры системы Al_2O_3–SiO_2–C	0,05	+			+		+
Крышка ковша	Бетоны системы Al_2O_3–$Al_2O_3 \cdot MgO$	0,2	+	+	+	+	+	+
Изделия для МНЛЗ								
Промежуточный ковш	Высокоглиноземистые формованные огнеупоры и бетоны	0,05	+		+	+	+	
Выпускное отверстие и стопор-моноблок	Огнеупоры системы Al_2O_3–SiC–SiO_2–C изостатического	0,2	+					
Погружаемый стакан	прессования	0,2	+					

Огнеупорные материалы, используемые в металлургических печах, подвержены следующим основным видам разрушений: оплавлению, различного рода деформациям, трещинам, разрывам, истиранию. В реальных условиях службы огнеупоры подвергаются совместному воздействию всех перечисленных факторов, поэтому выбор огнеупорных материалов производят на основе тщательного анализа условий работы металлургического агрегата и наиболее вероятных повреждений футеровки. В процессе службы тепловых агрегатов кладка постепенно разрушается, поэтому ее необходимо регулярно ремонтировать.

Ниже рассмотрена служба огнеупорных материалов в основных агрегатах металлургии.

6.1. Служба огнеупоров в производстве чугуна

Доменные печи

Доменные печи подразделяют на следующие конструктивные части: лещадь, горн с чугунной и шлаковой летками, зона воздушных фурм, заплечики, распар, шахта и колошник. По условиям работы огнеупоров в доменной печи выделяют 7 зон (рис. 6.1). Верхнюю часть называют колошником. Шахта состоит из двух частей: верхней, неохлаждаемой, и нижней, водоохлаждаемой. Затем идет распар – зона восстановления. В следующую зону – заплечики – подается дутье. Это зона горения. Ниже находится цилиндрическая часть – горн, в верхней части которого устроены шлаковые летки, а в нижней – чугунные. Дно печи – лещадь. Максимальная температура зон: в верхней части шахты и в газопроводах 300–400 °С, в нижней части шахты 1200–1500 °С, в заплечиках 1710–1750 °С, в горне 1550–1600 °С, в лещади 1300 °С, в желобе 1500 °С.

Нижняя часть шахты и заплечики подвержены наибольшему износу, и эти участки печи определяют срок службы всей доменной печи. Основными причинами износа этих зон являются интенсивное воздействие шлаков, паров щелочей, CO, цинка, колебания температур, абразивный износ шихтой и др. В этих условиях даже муллитовые огнеупоры оказываются недостаточно стойкими. Поэтому в этих зонах применяют огнеупоры с высоким содержанием глинозема: корундовые на муллитовой связке (88–94 % Al_2O_3, $П_{отк}$ = 15–13,5 %), корундовые на глиноземистой связке (88 % Al_2O_3, $П_{отк}$ = 13–16 %), корундохромитовые (92 % Al_2O_3, 7,5 % Cr_2O_3, $П_{отк}$ = 16÷19 %). Пропитка огнеупоров парами цинка, образующимися при 800–1000 °С в процессе восстановления оксида цинка, и отложение его в порах огнеупора вызывают его разрыхление. Еще более сильное влияние оказывает сажистый углерод из газовой фазы, который с железом образует цементит Fe_3C. Образование цементита идет с увеличением объема, чем и обусловливается разрыхление и потеря изделиями прочности. Следовательно, пористость, размер пор, газопроницаемость и прочность изделий для верха доменной печи имеют первостепенное значение; в этой зоне применяют плотные шамотные и каолиновые огнеупоры.

Футеровку лещади и горна выполняют в основном из углеродистых изделий (рис. 6.2). Лещадь в течение всей кампании покрыта жидким чугуном с температурой 1450–1500 °С и подвергается значительному давлению – до 0,5 МПа. Лещадь выкладывают гофриро-

Рис. 6.1. Схема доменной печи:

1 – чугунная летка; *2* – горн; *3* – заплечики; *4* – распар; *5* – шахта; *6* – колошник; *7* – засыпной аппарат; *8* – горизонт образования чугуна; *9* – горизонт образования шлака; *10* – зона горения кокса; *11* – слой шлака; *12* – шлаковая летка; *13* – слой чугуна

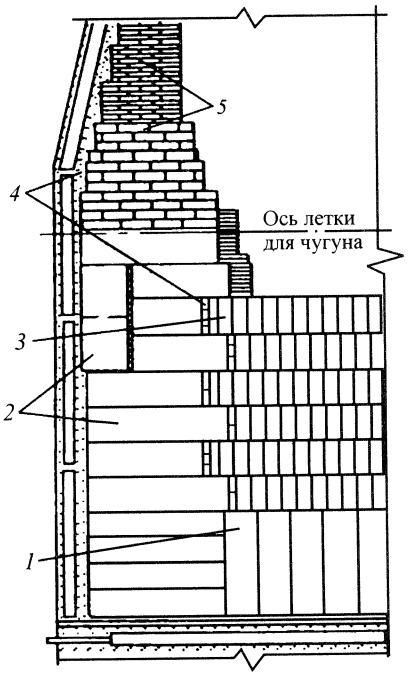


Рис. 6.2. Комбинированная кладка лещади и горна (вариант с углеродистыми блоками до оси летки для чугуна):

1 – графитированные блоки; *2* – углеродистые блоки; *3* – высокоглиноземистые изделия; *4* – углеродистая масса; *5* – шамотные изделия

ванными углеродистыми блоками длиной до 1,5–3,5 м и сечением 0,5÷0,65×0,5÷0,65 м². Стены верха лещади выкладывают углеродистыми блоками, а верхние ряды центра лещади выполняют из высокоглиноземистого гофрированного (для предупреждения всплывания) кирпича. При непрофессиональной кладке отдельные изделия всплывают вследствие меньшей сравнительно с чугуном плотности, и кладка разрушается. Поэтому для кладки лещади применяют огнеупорные и плотные алюмосиликатные изделия с минимальной дополнительной усадкой при температуре службы. Горн выкладывают из углеродистых и алюмосиликатных огнеупоров. Углеродистую кладку охлаждают с помощью холодильников или водяной рубашкой. Для повышения стойкости футеровки лещади и горна применяют микро- и супермикропористые углеродистые блоки, причем чем ближе к холодильникам – графитированные, в рабочем слое – углеродистые. Если традиционные блоки имеют средний размер пор 12–15 мкм и общую пористость около 20 %, то микропористые – соответственно 0,8 мкм и 14 %.

Стойкость горна повышается введением в печь титаносодержащих материалов, образующих на поверхности кладки карбиды титана.

Ф у р м ы выполняют из высококачественного плотного огнеупора и заменяют его по мере износа. Для защиты от прогара воздушные медные фурмы рекомендуется защищать керамической насадкой, изготовленной из карбида кремния на комбинированной связке из Si_3N_4, Si_2ON_2 и β-SiC. Леточные отверстия для выпуска чугуна и шлака перекрывают огнеупорной леточной массой, которая должна обладать хорошими пластичностью, износо- и коррозионной стойкостью при

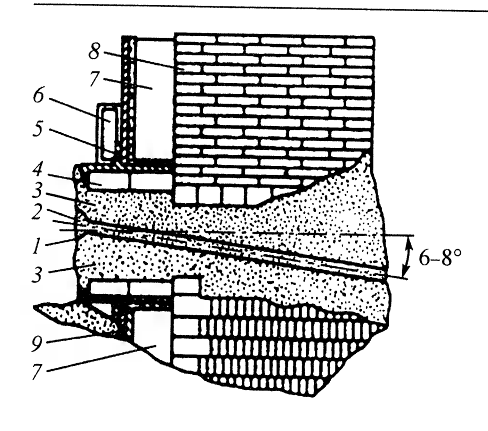


Рис. 6.3. Устройство чугунной летки:

1 – канал летки; *2* – футляр; *3* – безводная леточная масса; *4* – венчик; *5* – рама; *6* – накладной холодильник; *7* – леточный холодильник; *8* – футеровка; *9* – кожух горна

воздействии расплава чугуна и шлака, не иметь усадки при высокой температуре и хорошо спекаться (рис. 6.3).

Основной износ ж е л о б о в происходит в зоне падения струи чугуна на желоб, а также по всей длине желоба на боковых стенах и в области ловушки. Износ боковых стенок является определяющим для стойкости желобов. Здесь футеровка подвержена высоким механическим и термическим нагрузкам протекающего расплава. Для футеровки желобов применяют неформованные высокоглиноземистые массы с добавкой карбида кремния и углерода. Схема комбинированной футеровки главного горнового желоба показана на рис. 6.4. Арматурный слой толщиной 250–400 мм изготавливают из набивной или виброналивной массы. Во время эксплуатации желоба ремонтируют методом вибрационного формования или методом заливки. Удельный расход огнеупоров в главных желобах составляет 0,3–0,6 кг/т чугуна.

Дальнейшим повышением эффективности доменных огнеупоров является применение карбидкремниевых изделий, особенно для фу-

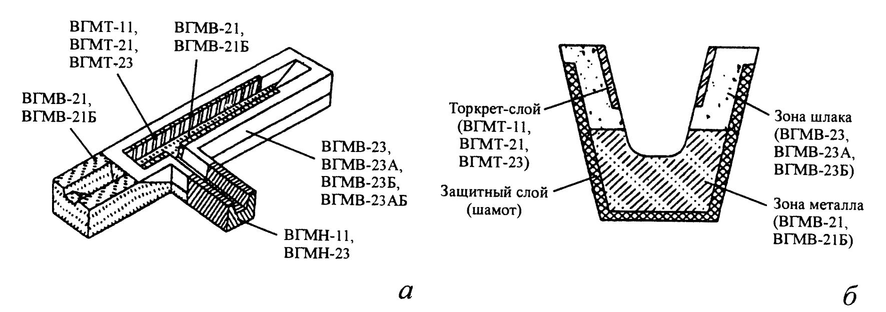


Рис. 6.4. Схема комбинированной футеровки главного горнового желоба массами ОАО «Динур» (*а*) и его поперечное сечение (*б*)

теровки нижней части шахты и заплечиков. Стойкость карбидкремниевых огнеупоров определяется составом связки. Наибольшую стойкость показывают самосвязанный карбид кремния, а также изделия на нитридной Si_3N_4 и оксинитридной Si_2ON_2 связках.

Воздухонагреватели доменных печей. Огнеупоры испытывают смену температур (переход с газового режима на воздушный) и давление массы насадки (высота 40–30 м) 0,4–2,0 МПа на нижние слои. Насадка должна быстро прогреваться, аккумулировать тепло, а затем также быстро отдавать тепло воздуху. В верхней части насадки высокая температура, а под куполом она может достигать 1550–1700 °C при температуре воздушного дутья 1400–1500 °C. В нижней части насадки температура невысокая.

В зависимости от температуры воздухонагреватель по высоте разделяется на три зоны: высокотемпературную (1100–1150 °C), среднетемпературную (900–1100 °C) и низкотемпературную (<900 °C). Для кладки в каждой зоне применяют соответствующие огнеупоры. Схема распределения огнеупоров в кладке показана на рис. 6.5.

Огнеупоры для н а с а д о к воздухонагревателей должны иметь низкую ползучесть. Для купола, верхней четверти насадки и стен камеры горения стандартом предусматривается применение шамотных изделий класса А. С подъемом температуры дутья до 1400–1500 °C рекомендуют применять каолиновые (до 1100 °C) и динасовые или муллитокорундовые огнеупоры. Изделия класса Б (шамотные и полукислые) применяют для стен каме-

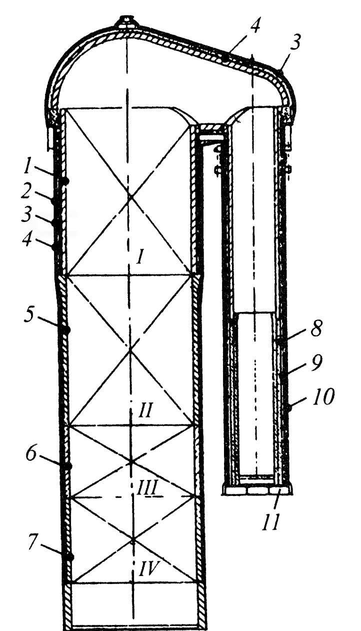


Рис. 6.5. Распределение огнеупоров в кладке воздухонагревателя с выносной камерой горения и температурой под куполом до 1550°C:

1 – динасовые ДВ; *2* – динасовые легковесные; *3* – шамотные легковесные; *4* – муллитокремнеземистые волокнистые; *5* – шамотные ШВ-42; *6* – шамотные ШВ-37; *7* – шамотные ШВ-28; *8* – высокоглиноземистые муллитокорундовые МКВ-72; *9* – каолиновые легковесные; *10* – торкрет-масса; *11* – асбестовый картон; *I* – высокотемпературная зона (изделия ДВ); *II* – среднетемпературная зона (изделия ШВ-42); *III*, *IV* – низкотемпературные зоны (изделия ШВ-37 и ШВ-28 соответственно)

ры горения и для 3/4 насадки снизу. Известно применение корунда как насадочного материала (99 % Al_2O_3), а высокая стойкость корундовых огнеупоров к углероду, водороду и другим восстановителям делает их перспективными для футеровок, предназначенных для высокотемпературного нагрева восстановительных газов.

От формы насадочных изделий зависит эффективность теплопередачи. Для кладки применяют изделия различной формы с содержанием Al_2O_3 42 и 37 % (ШВ-42 и ШВ-37), изделия марок МКВ-72 и ДВ с удельной поверхностью 48 м²/м³ и диаметром ячейки 30 мм (рис. 6.6).

В процессе службы в насадке и отдельных участках стен, камеры горения и купола огнеупорные материалы (шамотные и высокоглиноземистые) подвергаются значительной деформации (5–8, иногда до 12 %) вследствие ползучести. В этих условиях динасовые изделия в отличие

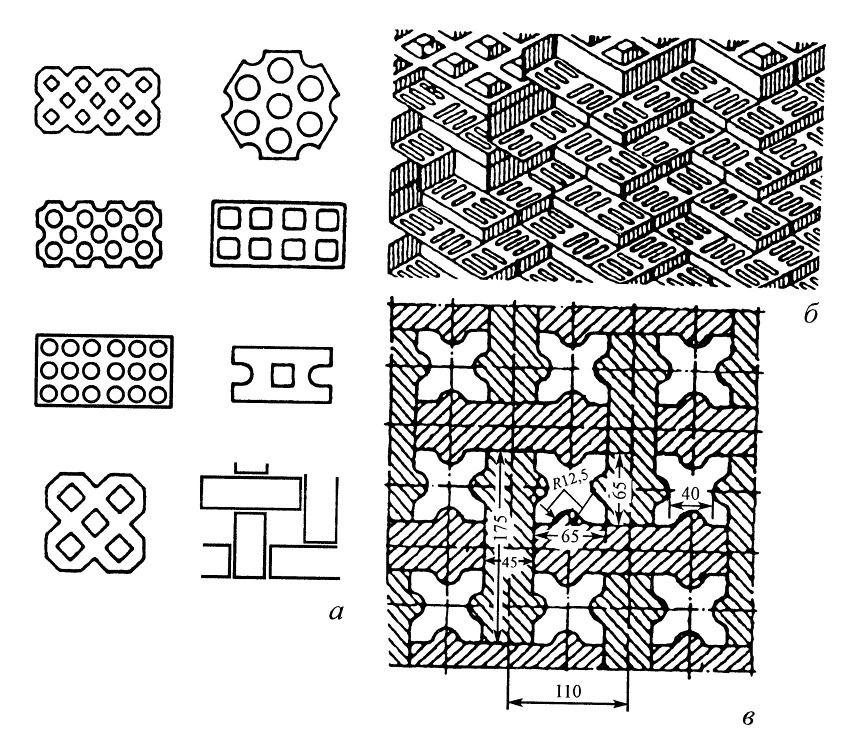


Рис. 6.6. Форма насадочных изделий (*а*) и схемы кладки блочного насадочного кирпича с щелевидными ячейками в форме зигзага (*б*) и ребристой насадкой (*в*)

от алюмосиликатных не имеют дополнительной усадки при высоких температурах. При нагреве дутья до 1400–1500 °С применяют насыпную шаровую насадку из спеченного корунда, ее удельная поверхность выше, чем у насадки из кирпича, и составляет 100 м²/м³. Межремонтный срок службы бесшахтного воздухонагревателя определяется стойкостью купола и для воздухонагревателя с кольцевой форкамерой и расширенным куполом составляет 30 лет.

Миксеры и чугуновозные ковши. Миксеры – емкости для накопления, хранения, транспортирования, поддержания определенной температуры (1250–1300 °С) и усреднения состава чугуна. Износ футеровки миксера вызывается проникновением чугуна в швы, трещины, а также всплыванием и шлакоразъеданием огнеупоров и сколами. Футеровка миксеров испытывает воздействие циклических колебаний температуры от 1500 до 800–1000 °С и шлака. Максимальный износ футеровки наблюдается в зоне падения струи металла и горловины, футеровка которых должна быть термостойкой, плотной, прочной и стабильной в объеме. При содержании в шлаке более 2 % Na_2O алюмосиликатные огнеупоры разрыхляются и разрушаются; в этом случае применяют периклазовые или форстеритовые огнеупоры. Миксеры футеруют магнезитовыми, форстеритовыми или алюмосиликатными изделиями с высоким содержанием глинозема. Стойкость огнеупоров повышают пропиткой огнеупоров смолой. Футеровку миксерного ковша обычно выполняют трехслойной – из рабочего, защитного и теплоизоляционного слоев. Стойкость футеровки миксера вместимостью 420 т из шамотных изделий ШН-38 составляет 380–415 наливов, а из высокоглиноземистых с 45 % Al_2O_3 и безобжиговых кварцитовых изделий марки КВКБ 600–700 наливов. Из-за неравномерного износа кладку выполняют дифференцированной по толщине (рис. 6.7) из различных изделий: корундовых плотных (КПФ-95) или муллитокорундовых уплотненных на фосфатной связке (МКФУ-85) в конической и цилиндрической частях шлаковой зоны и в арках, ШН-38 и ШПД-39 – в остальных частях, КВКБ – в приемной части. Износ огнеупоров колеблется от 0,36 до 0,9–1,0 мм/налив. Ремонт миксеров ведут торкретированием периклазовым порошком марки ППМП-86, увлажненным водным раствором сульфата магния. Стойкость такого покрытия не превышает 3 сут.

Фильтрация чугуна. На предприятиях качественной металлургии чугун фильтруют, пропуская через специальный огнеупорный (корундовый) фильтр. Фильтрация особенно эффективна в производстве литейного чугуна.

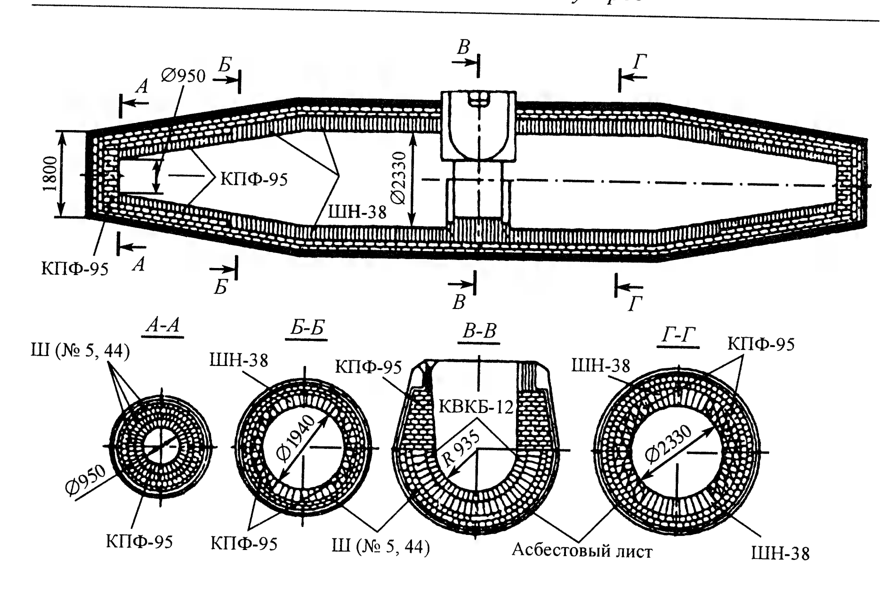


Рис. 6.7. Дифференцированная схема футеровки миксера

Коксовые печи

Футеровка является наиболее ответственным элементом коксовых печей. В наиболее сложных условиях работают простенки печи, которые с машинной стороны имеют температуру около 1300 °С, а с коксовой – от 500–600 до 1200–1250 °С. К огнеупорам для простенок предъявляют высокие требования: они должны обладать повышенными газоплотностью и теплопроводностью. Наиболее полно этим условиям отвечает динас; рассматривается возможность замены динаса на периклазовые огнеупоры. Кладку коксовых батарей условно делят на 5 укрупненных конструктивных элементов (рис. 6.8). Для кладки применяют изделия нормальных размеров (стандартные) и фасонные.

Регенераторы не только несут нагрузку (0,15–0,20 МПа) верхнего строения печей и разделяют потоки воздуха, отопительного газа и продуктов горения, но и подвергаются попеременному нагреву до 1300–1350 °С. Температура верхней части регенератора достигает 1220–1270 °С, нижней 230 °С. Колебания температур поверхности кладки в результате перемены цикла составляют 40–60 °С. Неодинаковый нагрев стен по высоте обусловливает различное расширение кладки, в результате чего возникают термические напряжения, приводящие к образованию трещин. Огнеупор для кладки стен регенераторов должен иметь высокую механическую прочность, низкую газопроницаемость и быть термостойким. Насадка регенераторов выполняет функцию аккумулирования тепла продуктов горения. Температура верхних рядов насадки достигает 1250–1275 °С с колебаниями 40–60 °С. При эксплуатации печей насадка оплавляется из-за прососов отопительного газа через трещины в стенах и воздуха через неплотности в кладке зеркал регенераторов. Кладку регенераторов производят шамотным кирпичом.

Зона корнюров и косых ходов является самой сложной частью кладки коксовых батарей, которые работают при высоких и относительно равномерных температурах почти на всем протяжении. В наиболее тяжелых условиях работают крайние корнюрные изделия, подвергающиеся термическим ударам и действию влаги, поэтому эти изделия должны быть термостойкими и иметь высокую механическую прочность. Наибольшему охлаждению и истиранию подвергается кладка пода камеры на головках. На под камеры загружается шихта, об него ударяет выталкивающая штанга при вибрациях во время выдачи кокса и обратном ходе, поэтому подовые огнеупоры должны иметь высокую прочность.

Обогревательные простенки предназначены для передачи тепла в камеру коксования к угольной шихте от сжигания отопительного газа и представляют собой стены камеры коксования с расположенными в них вертикальными отопительными каналами. На кладку обогревательных простенков действуют высокие температуры, которые в отопительных каналах достигают 1380–1410 °С, а в отдельных зонах 1450–1500 °С. Кладка простенков со стороны обогрева испытывает каждые 20–30 мин колебания температур в пределах 60–100 °С. После загрузки печи холодной шихтой температура поверхности стен снижается до 600 °С, а затем медленно повышается до 1000–1050 °С. Перепад температур достигает 700 °С при небольшой толщине стен камер и вызывает большие термические напряжения, что приводит к расхождению швов и образованию трещин в изделиях. Стены камер коксования выкладывают из динасовых изделий с низкими плотностью и газопроницаемостью, повышенными прочностью и теплопроводностью.

Футеровка дверей служит для уменьшения теплопотерь из камеры коксования. Ее рабочая поверхность соприкасается с разогретым коксом и нагревается до 800–1000 °С, а при отводе двери при выгрузке кокса она охлаждается наружным воздухом. Двери футеруют шамотными изделиями или блоками из огнеупорного бетона, армированного металлическими волокнами. Общий расход огнеупоров на кладку

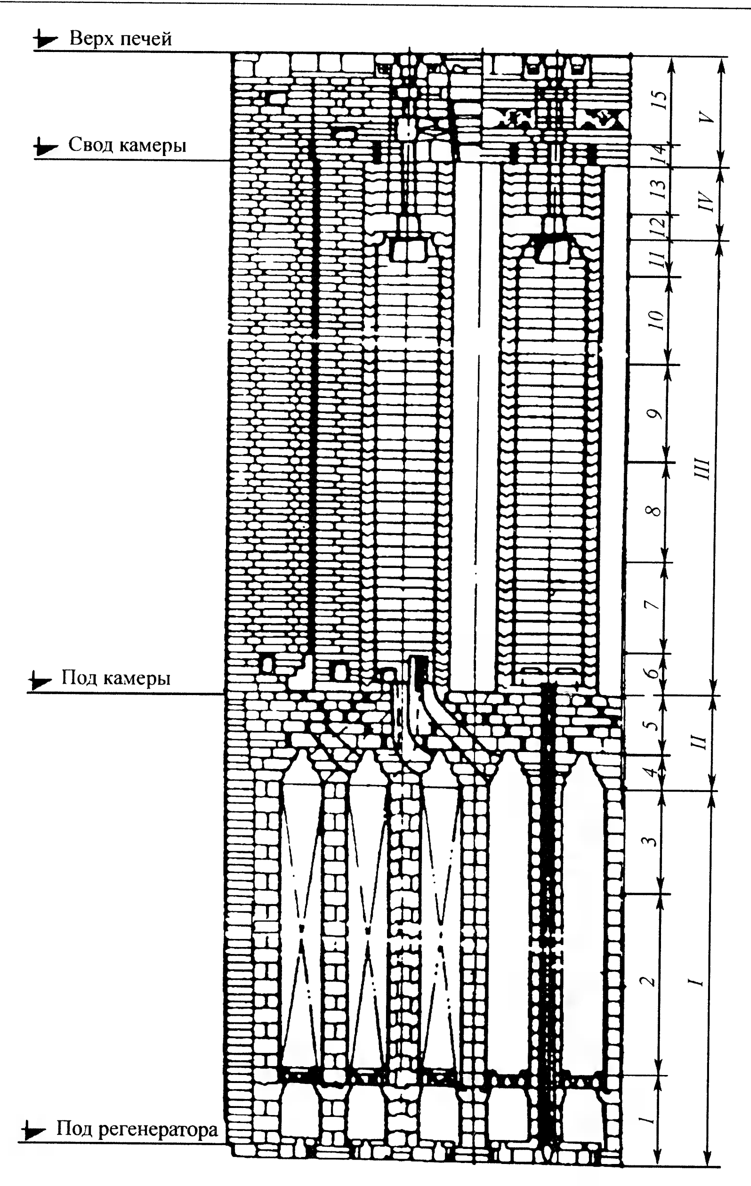


Рис. 6.8. Пояса (*1–15*) и зоны (*I–V*) кладки коксовых печей ПВР с нижним подводом газов (комбинированный обогрев) и воздуха:

I – регенераторы; *II* – корнюрная зона; *III* – обогревательные простенки; *IV* – перекрытие обогревательных простенков; *V* – перекрытие печи

коксовой батареи из 61 печи составляет 11453 т, которые по элементам кладки представлены в табл. 6.2.

***Таблица 6.2.* Доля динасовых и шамотных изделий и материалов в общем расходе огнеупоров на кладку коксовой батареи (по элементам кладки), %**

Огнеупоры	Стены регенераторов	Корнюрная зона	Обогревательные простенки	Перекрытия простенков и камер	Насадка регенераторов	Стены контрофорсов
Динасовые	32,5	26,0	27,0	11,8	–	2,7
Шамотные	15,7	0,01	–	36,4	41,6	6,2

Срок службы коксовых батарей определяется состоянием кладки камер коксования. Через 8–15 лет эксплуатации на стенах появляются трещины. Механические и термические повреждения являются главными факторами разрушения. Колебания температур в интервале 700–1400 °С для динаса неопасны, так как его расширение составляет около 0,15 %. Охлаждение камер до температуры ниже 600 °С вызывает повреждения из-за полиморфизма кварца, кристобалита и тридимита, сопровождающегося объемными изменениями. В процессе службы динасовых изделий их теплопроводность по толщине простенка становится неодинаковой; она максимальна со стороны отопительного канала. Для обеспечения проектного срока эксплуатации (20 лет) коксовые печи ремонтируют путем торкретирования стен камер, заделки и замены подов, ремонта сводов, головок и обогревательных простенков, регенераторов и т. д.

Футеровку торкретируют шамотным порошком марки ПШТ с использованием ортофосфорной кислоты. Для нанесения порошка используют торкрет-аппараты. Для ремонта футеровки применяют метод горячего торкретирования, при котором оплавленный продукт наносят на поверхность поврежденного участка. Метод керамической наплавки позволяет получить сплошное покрытие футеровки, отличающееся высоким качеством по свойствам, близким к основному материалу футеровки.

Общий расход огнеупоров на 1 т чугуна, включая термическую подготовку руд для плавки, доменную печь и воздухонагреватель с газо-, воздухотрубопроводами, чугунными желобами и чугуновозными ковшами, а также коксовыми печами, составляет 2,4–2,5 кг.

6.2. Служба огнеупоров в сталеплавильном производстве

Мартеновские печи

Доля стали, выплавляемой в мартеновских печах, неуклонно сокращается, а в ряде стран (Япония, Англия, Германия и др.) отмечается полная ликвидация мартеновского способа производства металла за счет развития конвертерного. Для обслуживания мартеновских печей требуется в 2–3 раза огнеупоров больше, чем для обслуживания конвертеров. Тем не менее, мартеновские печи пока остаются промышленными агрегатами для получения стали. Огнеупоры, применяемые для футеровки отдельных элементов кладки мартеновских печей, приведены в табл. 6.3.

Подины изготовляют из периклазового порошка с возможно большим содержанием MgO. Подина мартеновской печи состоит из следующих элементов: основания, тепловой изоляции, основной кладки, наварки или набивки. Нижний слой подины толщиной 460–640 мм выкладывают из периклазового кирпича, а верхний толщиной 300–350 мм – из периклазового порошка рационального зернового состава. Порошок тщательно утрамбовывают. В процессе службы подина испытывает ферростатическое давление металла, механическое воздействие шихты при ее завалке, движение потоков стали; после выпуска металла подина при температуре около 1690 °С соприкасается со шлаком. Химико-минеральный состав верхнего слоя подины в процессе эксплуатации меняется; происходит взаимодействие периклаза с оксидами железа, кальция и кремния. Под воздействием железисто-силикатного расплава шлака наблюдаются разрушение крупных зерен на отдельные кристаллы периклаза и растворение их в расплаве. Постепенно верхний слой подины приближается по своему составу и состоянию к шлаку и постоянно смывается. Периодически через 30–50 плавок подину ремонтируют.

Для увеличения скорости перемешивания металлической ванны и равномерного распределения температуры применяют донную продувку металла. Продувка газом способствует гомогенизации жидкой стали и оказывает рафинирующее воздействие. Технология скрытой донной продувки металла на мартеновских печах реализована на ряде предприятий. Для этого в процессе реконструкции на подине мартеновской печи удаляют наварной слой из периклазового порошка ППЭ-88 и часть кладки из изделия П-1. На металлическом листе выкладывают слой асбеста, шамотного изделия на плашку и 2 ряда периклазового изделия «на ребро». Затем равномерно по всей длине ванны устанав-

Таблица 6.3. **Огнеупорные материалы, применяемые для кладки мартеновских печей**

Элемент кладки	Применяемые огнеупоры
	Верхнее строение
Главный свод*[1]	Периклазохромитовые по ГОСТ 10888
Свод головки*[1]	То же
Подина*[2]	Периклазовые по ГОСТ 4689
Откосы*[2]	То же
Передняя стена*[2]	Периклазовые до уровня шлака по ГОСТ 4689, выше – периклазохромитовые по ГОСТ 10888
Задняя стена*[2]	То же
Стены головок и вертикальные каналы	Периклазохромитовые по ГОСТ 10888 или хромитопериклазовые по ГОСТ 5381
Сталевыпускное отверстие	Периклазовые по ТУ 1571-014-00188162–97 и периклазовые втулки
Шлаковыпускное отверстие	Периклазохромитовые по ГОСТ 10888 или водоохлаждаемые
	Нижнее строение
Шлаковики:	
стены	Динасовые по ГОСТ 1566 и ГОСТ 4157, облицовка – хромитопериклазовые по ГОСТ 5381
своды, опорные арки вертикальных каналов	Периклазохромитовые по ГОСТ 5381
Регенераторы:	
стены	Верхняя часть – динасовые по ГОСТ 4157, нижняя – шамотные
своды	Периклазохромитовые по ГОСТ 10888 или высокоглиноземистые по ГОСТ 24704
насадки регенераторов	Верхняя часть – форстеритовые по ГОСТ 14832 и форстеритохромитовые по ТУ 14-610–92, нижняя – шамотные по ТУ 1546-002-00190495–97; форма и размеры – по ГОСТ 6024
поднасадочные арки, дымовой тракт	Шамотные по ГОСТ 390, размеры – по ГОСТ 6024
Сталевыпускной желоб	Шамотные по ГОСТ 390 с обмазкой хромитопериклазового состава
Крышки завалочных окон	Периклазохромитовые по ГОСТ 10888 или хромитопериклазовые набивные массы

*[1] Набирается насухо с применением металлических пластин.
*[2] Насухо с применением периклазового порошка.
*[3] Насухо, остальное – с применением мертеля соответствующего состава.

ливают 4 продувочных элемента типа VVS, которые представляют собой керамические чаши из газоплотного материала Ankerharth CP-30 с размещенными в них кольцеобразными нержавеющими трубками с отверстиями малого диаметра, направленными под углом вниз (рис. 6.9).

Через эти отверстия подается аргон, попадающий в ванну через насухо уложенную газопроницаемую подовую массу Ankerharth TLS-2. Остальная часть подины выполнена из массы Ankerharth NN-25, стены и откосы – из массы Ankerharth SB-25 (табл. 6.4).

***Таблица 6.4.* Химический и зерновой составы масс для продувочного донного узла подины мартеновской печи**

Масса	Содержание, %					Размер фракции, мм, мельче
	MgO	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	
Ankerharth SB-25	77	19	0,7	2,7	0,3	5
Ankerharth TLS-2	74	21	0,6	3,7	0,3	8
Ankerharth NN-25	75	20	0,6	3,6	0,3	5

Применение донной продувки позволяет увеличить кампанию печей по своду от 340 до 540 плавок и более; снизить продолжительность плавки на 1,0–1,5 ч; увеличить производительность печей с 18,7 до 23 т/ч; уменьшить расход топлива на 30–40 кг условного топлива на 1 т. Система донной продувки существенно (на 15–20 %) повышает производительность печей и почти на 30 % стойкость всех элементов печи. Снижение в массе для набивки подины мартеновской печи содержания SiO_2 способствует повышению стойкости подины в 1,1–1,2 раза.

В нижнем строении мартеновских печей наиболее ответственными элементами являются н а с а д к и р е г е н е р а т о р о в, которые служат для подогрева воздуха и газа. Насадки играют важную роль в аккумуляции тепла. Воздействие высоких температур и концентрации плавильной пыли обусловило использование основных огнеупоров. Кроме того, основные огнеупоры обладают высокой аккумулирующей способностью и тепловым сопротивлением; их суммарный коэффициент теплообмена выше, чем у шамотных и динасовых. В отечественной практике применяют для кладки насадок форстеритовые и форстеритохромитовые огнеупоры, температура эксплуатации которых на 150–200 °С выше, чем у шамотных и динасовых. Основные огнеупоры имеют высокие значения температуропроводности, их суммарный коэффициент теплообмена выше, чем у шамотных и динасовых (табл. 6.5).

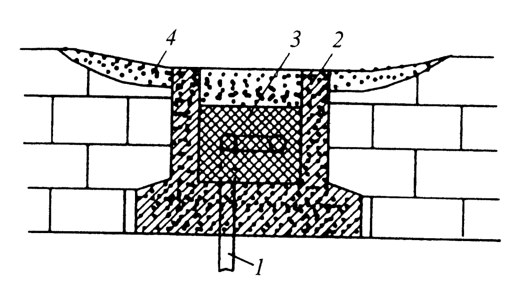


Рис. 6.9. Схема продувочного донного узла подины мартеновской печи

***Таблица 6.5.* Температуропроводность огнеупоров для насадок регенераторов**

Огнеупор	Температуропроводность, 10^{-4} м²/ч, при температуре, °С				
	600	800	1000	1200	1300
Периклазовый	54	46	40	34	31
Периклазохромитовый	23	20	18	14	13
Хромитопериклазовый	18	16	15	14	13
Форстеритовый	32	28	25	22	20
Динасовый	28	28	29	31	31
Шамотный	18	17	17	16	16

Кладку насадки выполняют по системе Каупера для лучшего развития поверхности нагрева и более высокой строительной прочности. В процессе работы насадки сверху «зарастают», уменьшая сечение каналов. Поэтому для очистки по ходу кампании настыль удаляют путем продувки верхней части воздухом или паром; в некоторых случаях применяют механизированное удаление пыли из поднасадочных боровов.

В с в о д а х мартеновских печей в подавляющем большинстве применяют основные огнеупоры. Температура в подсводовом пространстве сталеплавильных печей достигает 1800 °С и выше. Огнеупоры испытывают резкие колебания температуры, воздействие пылегазового потока, переменное воздействие окислительной и восстановительной среды газов, давление массы свода. В России принята распорно-подвесная конструкция свода печи по системе Френкеля (рис. 6.10). Свод выкладывают кольцами. Огнеупоры в кольцах соединяют стальными стержнями, а между огнеупорами укладывают стальные пластины толщиной 0,8 мм, с помощью которых группу огнеупоров подвешивают к балкам. При работе свода стальные пластины окисляются,

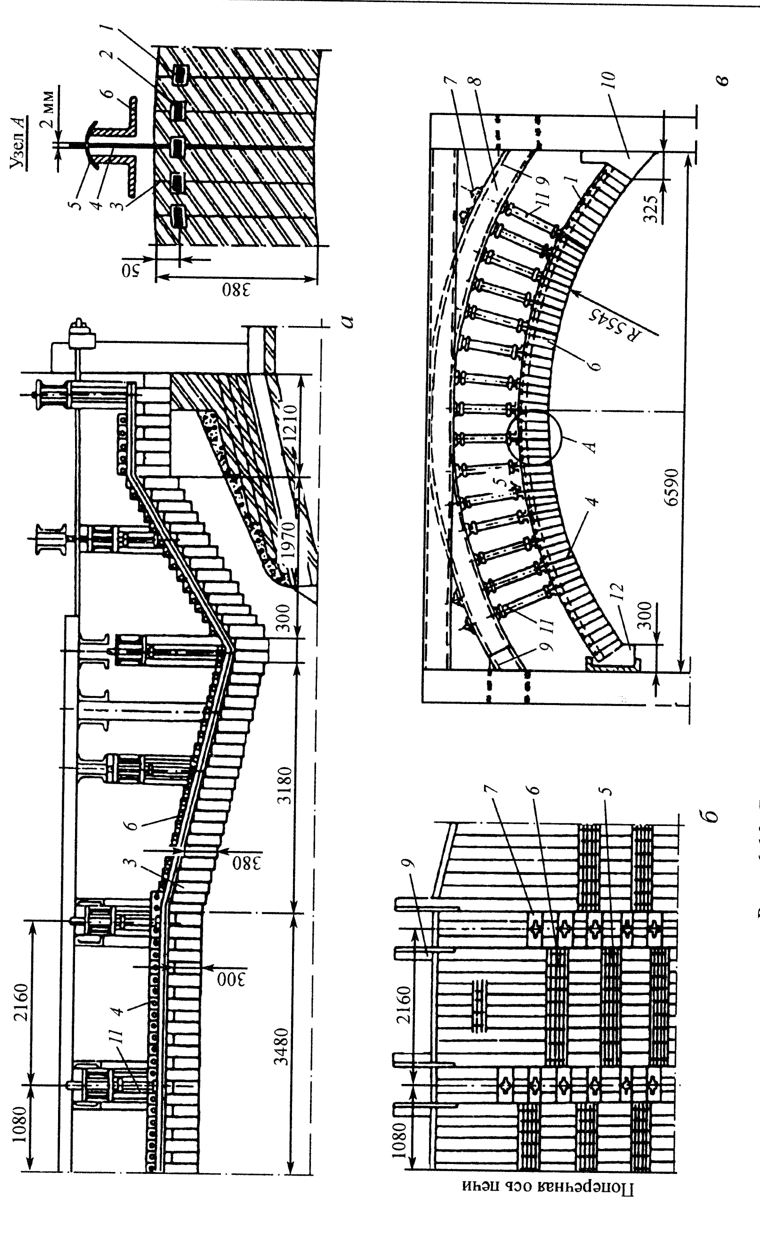


Рис. 6.10. Распорно-подвесной свод системы Френкеля:

а – продольный разрез; *б* – вид сверху на участке у задней стенки; *в* – поперечный разрез по оси печи; *1* – штырь; *2* – углубление под штырь; *3* – сводовый кирпич; *4* – стержень для подвески; *5* – планки для подвески кирпичей; *6* – уголки для подвески планок; *7* – тяги для подвески уголков; *8* – дуги; *9* – косынки для крепления дуг к слябам; *10* – водоохлаждаемые пяты; *11* – распорные трубки; *12* – пятовый кирпич

оксид железа взаимодействует с MgO огнеупора с образованием магнезиоферрита и магнезиовюстита, которые соединяют огнеупоры в кольце свода в монолит.

В условиях одностороннего нагрева при насыщении изделий со стороны рабочего пространства жидким шлаком, богатым оксидами железа, сводовые периклазохромитовые изделия приобретают зональное строение. Различаются три зоны: неизмененная; переходная, в которой изменилась структура; рабочая, в которой изменились и химический состав, и структура. Типичное изменение химического состава и свойств по зонам периклазохромитовых изделий показано на рис. 6.11. В рабо-

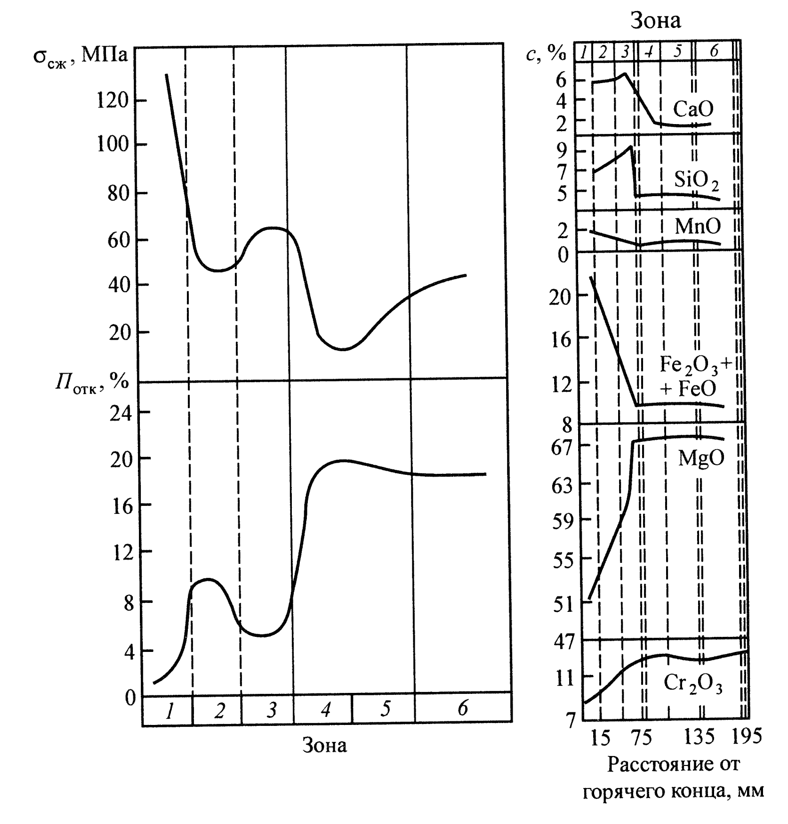


Рис. 6.11. Изменение свойств периклазошпинелидных изделий по зонам (обобщенные данные):

1 –3 – рабочая зона со шпинелидной (*1*), пористой (*2*) и силикатной (*3*) подзонами; *4, 5* – переходная; *6* – неизменная; $\sigma_{сж}$ – предел прочности при сжатии; $П_{отк}$ – открытая пористость; *c* – содержание оксида (оксидов)

чей зоне выделяются 3 характерные подзоны: горячая, контактирующая с реагентами рабочего пространства, средняя и верхняя. Горячая подзона имеет плотную структуру, излом с металлическим блеском и состоит из шпинелидов сложного состава, непрозрачных при рассмотрении под микроскопом в проходящем свете и напоминающих металл в отраженном. Отдельных частиц (зерен) хромита и периклаза не видно; это самая плотная часть изделия. Средняя подзона слагается из периклаза и шпинелидов; зерна хромита в ней также отсутствуют, на их месте наблюдаются поры. Верхняя часть рабочей зоны слагается из хромита, периклаза и силикатов форстерита и монтичеллита. Эта подзона такая же плотная, как и горячая.

Химический состав рабочей зоны меняется слдеующим образом: содержание оксидов железа увеличивается от 5–10 % в верхней части зоны до 30–46 % в горячей подзоне; содержание MgO и Cr_2O_3 уменьшается и составляет соответственно в верхней части зоны около 60 и 8–9 %, в горячей подзоне 30–40 и 6–7 %; CaO и SiO_2 концентрируются в верхней части рабочей зоны. Изменение химического состава происходит в основном в результате капиллярной миграции расплавов под влиянием градиента температур. Силикатные расплавы мигрируют в направлении от высоких температур, а несмешиваемые с ними железомарганцевые – в направлении к высоким температурам. Изменение структуры в переходной зоне заключается в увеличении пористости и размера пор.

Вследствие колебания температуры в рабочем пространстве печей в кладке свода возникают напряжения, приводящие к образованию трещин, а затем к сколам части изделий. Периклазохромитовые изделия в сводах печей изнашиваются преимущественно в результате этих сколов, а не вследствие оплавления, как динасовые. Периклазохромитовые изделия под действием высоких температур и реагентов плавильного пространства также несколько оплавляются. Износ оплавлением зависит от основности шлака. Действие кислых шлаков сопровождается переносом материала огнеупора в шлак, вследствие чего граница огнеупор–шлак перемещается в направлении огнеупора (плавление). При воздействии основных шлаков преимущественное развитие получает адсорбция шлака, положение границы огнеупор–шлак при этом практически остается длительное время неизменным. И лишь при высоких температурах (>1700 °С) адсорбционный слой и поверхность огнеупора оплавляются. Различают два вида сколов: скол небольших пластинок изделий толщиной до 1–3 см (шелушение) и скол кусков толщиной 5–8 см. Первые сколы происходят по границе между горячей и средней подзонами, вторые – между рабочей и переходной

зонами. Тот или иной вид скола зависит от капиллярной структуры огнеупора и градиента температур. С уменьшением градиента температур мощность зон увеличивается. Частота сколов зависит от колебаний температур. Устранение колебаний температуры в рабочем пространстве печей и недопустимость ее падения до ниже 1450 °С при службе являются основными мерами, способствующими уменьшению сколов.

На износ сводов существенно влияют напряжения, зависящие от многих факторов. Известны конструкции сводов, позволяющие регулировать напряжения и тем самым обеспечивать более длительную работу свода. В условиях интенсивного сталеварения на скорость износа свода сильно влияют интенсивность продувки ванны кислородом и температура внутренней поверхности свода. Если температура свода ниже температуры оплавления материала, то износ происходит путем сколов огнеупора на 0,6–0,9 мм за плавку. При температуре свода выше температуры оплавления износ свода оплавляется. В первом случае стойкость сводов составляет 400–600 плавок, во втором 150–200 плавок. Стойкость свода повышают систематическим торкретированием.

Стойкость основных сводовых изделий повышается при снижении пористости, уменьшении массовой доли кремнезема и высокой прочности при изгибе изделий при 1260 °С. Эту корреляционную зависимость выражают формулой $K = П + 4K_р + 21{,}0/\sigma_{изг}$, где K – индекс стойкости; $П$ – открытая пористость; $K_р$ – массовая доля кремнезема; $\sigma_{изг}$ – предел прочности при изгибе. С уменьшением K стойкость сводов должна повышаться. Однако снижение K связано со значительными трудностями, так как минимальная открытая пористость огнеупоров составляет 18–20 %, а предел прочности при изгибе при 1260 °С не превышает 2,8 МПа. Расход огнеупоров на собственно мартеновскую печь (включая желоб), отнесенный к 1 т стали, составляет 12,3 кг, металлургического порошка (доломитового и магнезитового) 27,7 кг, всего, включая необожженный (сырой) порошок для «ложных» порогов, 54,7 кг.

Кислородные конвертеры. В соответствии с профилем конвертера его футеровку подразделяют на следующие основные части: днище (неотъемное, отъемное и вставное), цилиндрическую часть и горловину. Кладка этих частей имеет некоторые особенности как вследствие своего расположения, так и условий службы. Огнеупоры в конвертерах подвергаются воздействию основных шлаков, переменной газовой среды, металла при температуре около 1700 °С и интенсивному механическому воздействию расплавленных металла и шлака. Для футе-

ровки кислородных конвертеров применяют периклазовые, периклазоизвестковые, периклазохромитовые, а также огнеупорные материалы систем MgO–CaO–C и MgO–C, прежде всего смолодоломитовые, смолопериклазовые, периклазоуглеродистые, которые составляют основной объем футеровки. Применяют также обожженные периклазовые изделия.

По мере интенсификации работы конвертеров наблюдается непрерывное увеличение соотношения MgO/CaO. Кроме того, изделия из доломита имеют свободную CaO, и хотя смоляная связка покрывает частицы CaO, при производстве изделий происходит дробление частиц и появляется незащищенная смолой поверхность, что неизбежно снижает стойкость изделий к гидратации в процессе хранения. Чаще всего сроки хранения сформованных изделий не превышают 3 сут.

Для рабочего слоя футеровки применяют в основном безобжиговые изделия на смоляной связке: ПИБС-75 (периклазоизвестковые с содержанием MgO > 75 %, изготовленные из периклазовых доломитизированных порошков); ПИБС-50 (то же с содержанием MgO > 50 %); ПИБС-80 (периклазоизвестковые с содержанием MgO > 80 %, сформованные на пековой связке); ИПБП (известково-периклазовые на пековой связке из доломитового порошка). В огнеупорных изделиях, изготовленных на смоляной или пековой связках, содержание углерода после их коксования составляет от 2 до 5 %. В последние годы в футеровке конвертеров применяют огнеупоры с более высоким содержанием углерода (до 30 %), который вводят в изделия в виде графита – БПГК (безобжиговые периклазографитовые) и ПУ (периклазоуглеродистые), а в качестве связующего применяют фенольные связки (СФП). Применение фенольных смол и чистых оксидных материалов позволило получить высококачественные периклазоуглеродистые изделия с повышенной стойкостью к скалыванию и воздействию шлаков. Огнеупорные изделия на фенольной связке не имеют выраженного минимума прочности, характерного для изделий с каменноугольной смолой. Схема футеровки сталеплавильного конвертера с донной продувкой, футерованного периклазоуглеродистыми изделиями, показана на рис. 6.12.

Для огнеупоров горловины конвертера характерны специфические условия службы: налипание металла на футеровку в результате его выбросов, резкие термические удары. Футеровка нижней конической части и днища контактирует с бурлящим металлом и в меньшей степени – со шлаком и разрушается преимущественно в результате химического взаимодействия со шлаком с последующим смыванием рабочего слоя газовым потоком, металлом и шлаком.

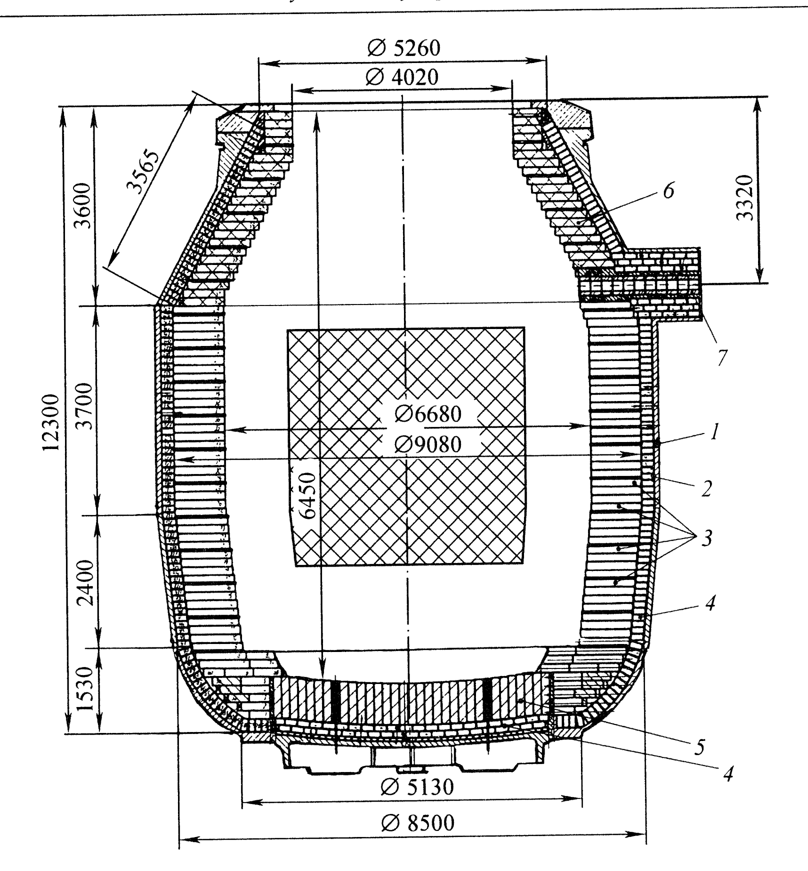


Рис. 6.12. Конвертер с донной продувкой:

1 – кожух; *2* – асбест; *3* – изделия марки ПУСК; *4* – изделия марки П или ХП; *5* – изделия марки ПУСК; *6* – изделия марки ПУПК-1; *7* – леточные блоки марок ПЛК, ПУПЛ и ПУПЛ6

Служба огнеупоров во всех зонах конвертера подвержена значительным термическим ударам и воздействиям переменной газовой среды. Завалочная сторона футеровки разрушается механически при загрузке скрапа и чугуна. Футеровка сталевыпускного отверстия (летка) эксплуатируется в жестком тепловом режиме: во время выпуска плавки рабочая поверхность быстро нагревается от 400–700 до 1600–1800 °С и подвергается истирающему воздействию жидкого металла и шлака. Конструкция сталевыпускной летки показана на рис. 6.13.

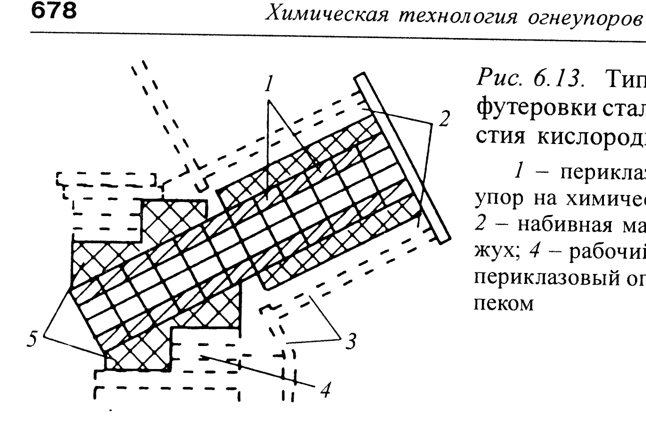


Рис. 6.13. Типичная конструкция футеровки сталевыпускного отверстия кислородного конвертера:

1 – периклазоуглеродистый огнеупор на химической связке (20 % С); *2* – набивная масса; *3* – стальной кожух; *4* – рабочий слой футеровки; *5* – периклазовый огнеупор, пропитанный пеком

Введение в основные огнеупоры углерода снижает скорость их износа до 0,66 мм/плавку. Износ футеровки возрастает с увеличением массовой доли кремния в жидком чугуне, с повышением длительности и температуры плавки и других факторов. Кроме того, на стойкость футеровки влияют конструкция фурм, их положение относительно уровня зеркала ванны, масса плавки и т п. Износ футеровки конвертера идет неравномерно. Наибольший износ имеет футеровка сталевыпускного отверстия, которое футеруют кольцами из плавленого периклаза. Быстрый износ футеровки наблюдается на загрузочной стороне, в районе цапф. Равностойкость футеровки достигается увеличением толщины кладки в наиболее изнашиваемых зонах, а также применением высококачественных огнеупоров. Для футеровки конвертеров применяют факельное торкретирование периклазовыми порошками.

Износ углеродосодержащих огнеупорных изделий (периклазоуглеродистых, периклазошпинельноуглеродистых, шпинельноуглеродистых, периклазоизвестковоуглеродистых и других) происходит главным образом вследствие образования обезуглероженной зоны в результате окисления углерода с последующим ее отслаиванием из-за структурного растрескивания. Образование обезуглероженной зоны на рабочей поверхности футеровки обусловлено следующими основными факторами: газофазным окислением углерода кислородом, содержащимся в конвертере; жидкофазным окислением компонентами шлака; образованием слоя вторичного периклаза за счет окисления паров магния, образовавшихся в результате реакции $MgO + C \rightarrow Mg_г + CO$. Вблизи рабочей поверхности футеровки формируется плотный слой вторичного MgO (белая зона), появление которого повышает стойкость изделий в службе.

При проникновении шлака в обезуглероженный слой образуется наименее измененная зона материала, которая затем смывается потоком расплавленной стали. Колебания температуры в конвертере вызывают отслаивание пропитанного шлаком слоя вместе с прилипшим шлаком, т. е. протекает процесс износа за счет структурного растрескивания.

Структурное растрескивание в отличие от обычного термического растрескивания, характерного для основных огнеупоров, происходит в малых частях изделия и трудно различимо макроскопически, но оно явно проявляется на уровне микроструктуры. Плотный слой MgO (белая зона) устойчив к действию шлака с высоким отношением CaO/SiO_2 и очень быстро растворяется в шлаках с низким отношением (кислых шлаках).

Процессы износа огнеупоров на углеродосодержащих связках определяют две главные реакции: реакция восстановления MgO углеродом и реакция окисления углерода. Суммируя обе реакции, запишем

$$2MgO + 2C = 2Mg + 2CO \text{ и } K = P_{Mg}^2 \cdot P_{CO}^2 / a_{MgO} \cdot a_C,$$

где a_{MgO}, a_C – активность MgO и C, которая в случае твердых тел равна 1; P_{Mg}, P_{CO} – парциальное давление паров магния и CO.

В условиях работы конвертера значения активностей не равны единице, так как $0 < P_{Mg} < 1$ и $0 < P_{CO} < 1$. Если свободная энергия Гиббса $\Delta G < 0$, то равновесие реакции восстановления MgO сдвигается вправо. Следовательно, используя выражение $\Delta G = \Delta G^0 + RT{\cdot}\lg K$, можно вычислить, какими должны быть условия процесса, т. е. P_{Mg} и P_{CO}, а также температура T, чтобы реакция не происходила. Особенно это важно учитывать при эксплуатации периклазоуглеродистых огнеупоров в футеровке вакууматоров.

Считается, что скорость реакции растворения футеровки в жидком шлаке определяется диффузией компонентов огнеупора в шлаке и описывается в первом приближении уравнением Фика

$$V = \frac{D}{\delta\rho}\left(C_{нас\,MgO} - C_{MgO}\right), \quad (6.1)$$

где V – скорость растворения огнеупора; D – коэффициент диффузии; δ – толщина диффузионного слоя; ρ – плотность шлака; $C_{нас\,MgO}$ – концентрация насыщения MgO в расплавленном шлаке; C_{MgO} – текущая концентрация MgO в расплавленном шлаке.

Как следует из уравнения Фика, принцип регулирования состава шлака основан на том, что увеличение концентрации MgO в шлаке и приближение к нулю разности $C_{нас\,MgO} - C_{MgO}$ уменьшает скорость

растворения огнеупора. При содержании в шлаке MgO от 6–7 до 10–12 % скорость растворения равна нулю. Эта величина зависит от режимов процесса, совпадает с растворимостью MgO в шлаке системы $CaO–FeO–SiO_2$ и составляет 6–8 %. При содержании MgO 6–8 % вязкость шлака резко возрастает и температуры его размягчения и плавления также повышаются.

Механизм регулирования состава шлака осуществляют путем добавления в расплавленный шлак магнезиальных материалов (модификаторов) в количестве, превышающем предел насыщения ($C_{нас\ MgO}$), и их быстрым растворением в шлаке. Наиболее эффективным методом защиты футеровки конвертера является нанесение шлакового гарнисажа путем раздува шлака от предыдущей плавки. Раздув шлака осуществляют азотом под давлением более 1,5 МПа с помощью кислородной фурмы. Расход азота при раздуве шлака в 370-т конвертере составляет 900–1200 м^3/мин, длительность раздува колеблется от 3 до 8 мин. Стойкость футеровки конвертеров в России таким способом повышена примерно до 6000 плавок, удельный расход огнеупоров при этом составил 0,38 кг/т стали.

Известны рекордные стойкости футеровки – от 10 000 до 30 000 плавок, которые носят чаще всего рекламный характер и проведены с целью демонстрации возможностей метода ремонта футеровки, так как при стойкости кладки выше 3000–4000 плавок возрастают общий удельный расход огнеупоров и их стоимость (рис. 6.14).

Дуговые электросталеплавильные печи

В зависимости от технологии выплавки стали футеровку печей выполняют из кислых (динас) или основных материалов (периклазовые, периклазохромитовые и др.). Футеровку дуговых сталеплавильных печей (ДСП) подразделяют на следующие типы: классический вариант, когда стены, подина и свод выполняются из огнеупорных материалов и изделий, и с водоохлаждаемыми элементами взамен огнеупорной футеровки.

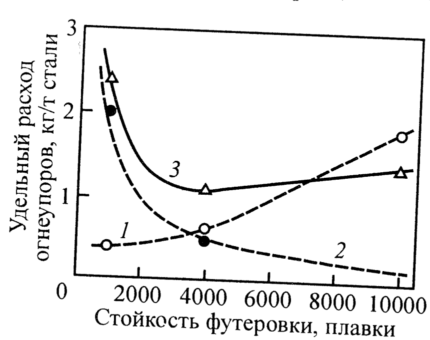


Рис. 6.14. Зависимость расхода огнеупоров от стойкости футеровки конвертера:

1 – торкрет-массы; *2* – штучные огнеупоры; *3* – все огнеупоры

Сверхмощные ДСП с удельной мощностью от 400 кВ·А/т и выше оборудованы водоохлаждаемыми панелями стен и сводов, стойкость которых превышает 3000 плавок.

П о д и н а и о т к о с ы непосредственно контактируют с расплавами металла и шлака. Наибольшее воздействие на футеровку подины и откосов оказывают FeO и SiO_2 шлака. Кладку подин и откосов выполняют из периклазовых изделий. Подина состоит из трех слоев: верхнего набивного слоя, кирпичной кладки и теплоизоляционного слоя (рис. 6.15).

Для набивки подин применяют периклазовые и периклазоизвестковые порошки марок ППП-85 и ППП-86, ППЭ-87, ППЭ-88, в качестве связок – водный раствор жидкого стекла плотностью 1,15–1,17 г/см^3 в количестве 5–8 %, каменноугольную смолу, пек и др. Сочленение кладки откосов и подины является наиболее вероятной зоной прорыва металла из-за смещения нижней части откосов при термическом расширении швов в районе стыка.

Футеровку с т е н ДСП выполняют из трех слоев: изоляционного, арматурного и рабочего. Кладку рабочего слоя выполняют периклазохромитовыми или перклазошпинелидными изделиями. В наиболее теплонапряженных участках применяют периклазовые изделия из плавленого периклаза или плавлено-литые основные огнеупоры, а в шла-

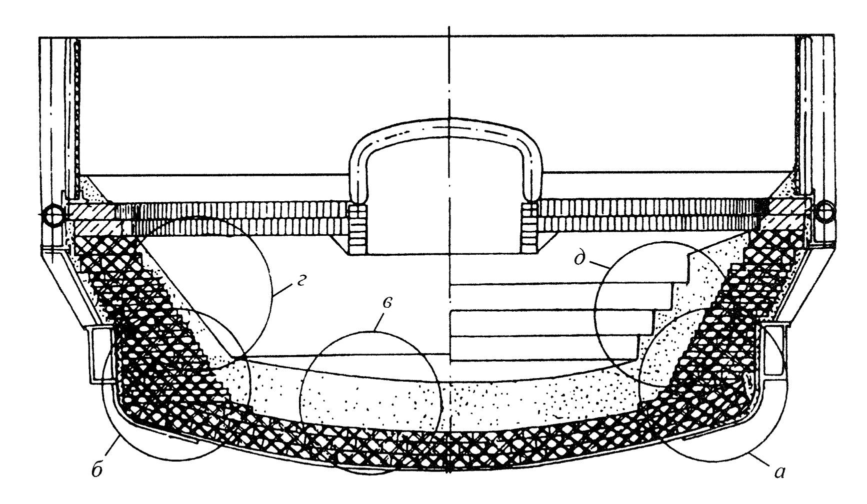


Рис. 6.15. Футеровка подины и откосов ДСП:

а, б – сопряжение кладки подины и откосов; *в* – набивная подина; *г, д* – варианты набивки откосов

ковом поясе – периклазоуглеродистые. Теплопроводность периклазоуглеродистых огнеупоров составляет (10–11) Вт/(м·К), что в 3–4 раза выше, чем у обожженных периклазовых изделий [(2,5–3,5) Вт/(м·К)], поэтому стойкость, например изделий ПУЭП в стенах 100-т ДСП с водоохлаждаемыми панелями в 2,0–2,5 раза выше стойкости периклазохромитовых изделий вследствие образования гарнисажа. Образование гарнисажа способствует закрытию швов в кладке, делает ее более плотной и ослабляет коррозионное и эрозионное разрушение огнеупорной футеровки.

Служба огнеупоров в сводах ДСП проходит в более сложных условиях. Из-за более высокой температуры в центральной части свода ее износ составляет 4,0–4,4 мм/плавку, в то время как в периферийной – 2,0–2,6 мм/плавку. Устойчивость свода ослабляется присутствием отверстий для электродов, отсоса газов и кислородных фурм. Существуют три схемы кладки свода: секторная, секторно-арочная и кольцевая (рис. 6.16). Свод футеруют периклазохромитовыми, периклазошпинелидными, корундомуллитовыми, динасовыми и другими огнеупорами. Толщина свода зависит от вместимости печи и находится в пределах от 230 до 460 мм соответственно для печей вместимостью от 30 до 200 т. В водоохлаждаемых конструкциях сводов с применением различных вариантов кладки площадь охлаждения может достигать 85 %, при этом расход огнеупоров на 1 т стали снижается почти в 10 раз. Стойкость сводов 100-т печей составляет 60–120 плавок, большегрузных (вместимостью >100 т) 60–80 плавок. Основными причинами разрушения огнеупоров являются растрескивание и скалывание под действием напряжений, возникающих в огнеупоре при насыщении их шлаком, а также влиянием термических ударов, сил тяжести и других факторов, а в центральной части – скалывание и оплавление.

Сталь из печи выпускают через отверстие в стене, расположенное выше уровня металла; через отверстие в стене с футерованным каналом, начало которого расположено ниже уровня жидкого металла (сифонный выпуск); через отверстие в подине, расположенное в специальном выступе (эркерный, или донный асимметричный, выпуск). Все три типа сталевыпускных узлов отличаются как по условиям истечения расплава, так и по его конструкции футеровки, технологии ее изготовления, расходу огнеупоров, трудоемкости обслуживания и эффективности использования. Например, если продолжительность выпуска стали из 100-т печи через сифон составляет 8–10 мин, то через донный узел – не более 4 мин; продолжительность межремонтного срока службы желоба составляет 30–40 плавок, сифонного узла 40–60 плавок, донного узла 80–100 плавок.

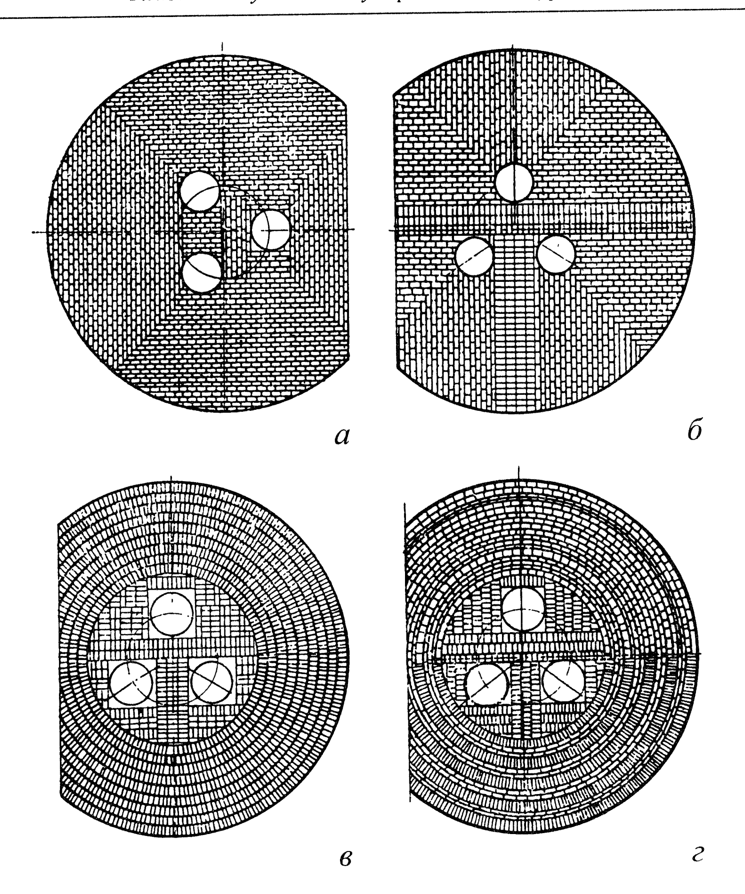


Рис. 6.16. Схемы кладки сводов ДСП:
а – секторная; *б* – секторно-арочная; *в, г* – кольцевая

Одна из конструкций донного узла, получившая наибольшее распространение, изображена на рис. 6.17. В узле используют три вида изделий: гнездовой блок, трубы и втулки, изготавливаемые из периклазографитовых шихт. Продувочный блок с направленной пористостью устанавливают в подине печи и изготавливают из периклазоуглеродистого материала, в котором располагаются трубки из специальной стали. Продувочные блоки вставляют в гнездовые блоки и извлекают из них после износа. Гнездовые блоки изготавливают из периклазоуглеродистых огнеупоров с использованием плавленого периклаза (рис. 6.18).

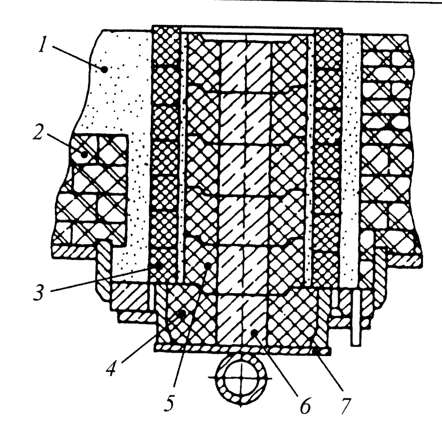


Рис. 6.17. Узел донного выпуска стали:

1 – набивная подина из периклазового порошка марки ППЭ-88; *2* – кладка подины из периклазовых изделий ПУ; *3* – гнездовой блок марки ПГРБС; *4* – периклазоуглеродистая втулка марки ПУПЭ; *5* – периклазоуглеродистые трубки марки ПУПЭ; *6* – засыпка из обожженного дунитового порошка; *7* – затвор

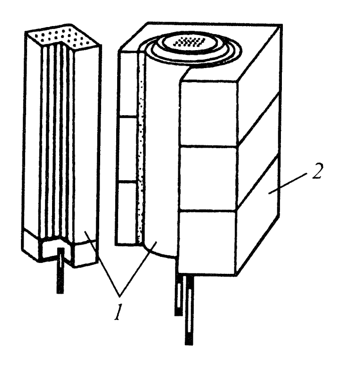


Рис. 6.18. Продувочные элементы направленной пористости:

1 – продувочный блок; *2* – гнездовой блок

В ДСП устанавливают от 1 (печи малой вместимости) до 3 (печи большой вместимости) продувочных блоков. Срок службы продувочного блока от 300 до 500 плавок при продолжительности от 60 до 90 мин.

Огнеупорная футеровка ферросплавных печей. Ферросплавные материалы в зависимости от их состава подразделяют на кремнистые, марганцевые, хромистые и т. п. Служба огнеупоров в печах, выплавляющих эти сплавы, различна и определяется составом сплава и технологией их выплавки. Поэтому стойкость футеровки колеблется от одной плавки при алюмотермическом процессе до 10 лет при плавке кремнистых сплавов в печах с углеродистой футеровкой благодаря образованию гарнисажа.

Выбор огнеупорных материалов для футеровки определяется технологией плавки, составами шлака и сплава. Футеровка подины ферросплавных печей имеет значительную толщину, что обеспечивает большую тепловую инерцию. Примерный расход огнеупоров в ферросплавных печах приведен в табл. 6.6.

Таблица 6.6. Примерные нормы удельного расхода огнеупоров при выплавке ферросплавов

Сплав	Огнеупорный материал	Удельный расход, кг/т
Рафинированный феррохром	Периклазовые изделия	7,7–35,0
	Бой периклазовых изделий	10,4–17,7
	Периклазовый порошок	0,3–20,0
	Шамотные изделия	0,3–0,5
Ферросилицит	Шамотные изделия	3,3–10,0
	Углеродистые блоки	0,02–0,2
Силикохром	Шамотные изделия	1,8–10,0
	Углеродистые блоки	0,02–0,12
	Периклазовые изделия	0,7–1,0
	Периклазовый порошок	0,1–0,9
Феррохром (передельный)	Шамотные изделия	8,0–16,0
	Периклазовые изделия	1,2–2,6
	Периклазовый порошок	0,7–1,3
Углеродистый феррохром конвертерный	Периклазовые изделия	6,0–7,0
	Периклазовые изделия из плавленой MgO	1,5–2,0
	Кусковой плавленый периклаз	0,4–0,5
	Периклазошпинелидные изделия	10,5–12,5
	Периклазовый порошок	2,0–4,4
	Шамотные изделия	2,5
Силикомарганец	Шамотные изделия	0,3–3,4
	Периклазовые изделия	4,0–6,0
	Периклазовый порошок	21,3–25,0
	Углеродистые блоки	1,5
	Электродная масса	1,5–1,8
Ферромарганец среднеуглеродистый	Шамотные изделия	0,4–0,5
	Периклазовые изделия	45,0–48,0
	Периклазовый порошок	15,0–19,8
Феррованадий	Периклазовые изделия	150,0
	Периклазовый порошок	80–90
	Периклазохромитовые изделия	160,0
	Периклазошпинелидные изделия в подине, периклазовые – в стенах	129,0
	Набивка подины из плавленого периклаза (230 мм)	128,0

Сравнивать расход огнеупоров на разлчичных предприятиях сложно, так как на некоторых из них в удельный расход огнеупоров включается только их расход на текущее производство без учета капитальных ремонтов. На стационарных печах расход огнеупоров на текущий ремонт больше, чем на наклоняющихся, и зависит от технологии плавки.

Индукционные печи

Различают тигельные индукционные печи без железного сердечника и канальные с железным сердечником. В индукционных печах металл интенсивно перемешивается, что ведет к быстрому износу футеровки. В индукционных печах отношение глубины плавильной ванны к поверхности зеркала металла значительно больше, чем в других типах печей. Например, мартеновская 150-т печь имеет глубину ванны примерно 75 см, дуговая печь 4-т 35 см, а индукционная той же вместимости (4 т) около 100 см. Эта особенность индукционных тигельных печей вызывает усиленный износ нижних слоев футеровки вследствие повышенного давления столба жидкого металла в сравнении с другими типами печей. Рабочая поверхность футеровки тигельной печи имеет температуру расплавленного металла, в то время как наружная сторона, примыкающая к индуктору, нагревается до 200–300 °С. В этих условиях по толщине футеровки образуется градиент температур, составляющий 1400–1500 °С, и при толщине футеровки 50–150 мм (в зависимости от вместимости тигля) средний температурный градиент на 1 см толщины футеровки составляет 300–100 °С. Кроме того, по мере износа, изменения химико-минерального состава и структуры за счет капиллярной пропитки и спекания градиент температуры будет возрастать, создавая тем самым внутренние напряжения в футеровке.

Особенность эксплуатации футеровки индукционных печей состоит в том, что по мере ее износа и приближения металла к индуктору температура поверхности тигля заметно повышается, вследствие чего металл, проникающий через поры и трещины, не прекращает своего движения в результате затвердевания, как это происходит в других печах, а наоборот, под действием нагрева магнитным полем в расплавленном виде проникает до обмотки индуктора, что приводит к короткому замыканию и выходу печи из строя. Поэтому в огнеупорной футеровке индукционных печей не должно быть сквозных трещин или пор, а материал футеровки должен обладать высокой термостойкостью и постоянством объема в процессе эксплуатации. Для предотвращения проникновения расплава металла на индуктор непосредственно за рабочим слоем создают буферный слой футеровки.

Стойкость футеровки тигля индукционной печи зависит от типа выплавляемого металла, степени охлаждения футеровки тигля между плавками, разности температур между металлом и стенками тигля, ТКЛР материала футеровки и его термостойкости, продолжительности выдержки расплавленного металла в тигле, толщины стенки тигля, интенсивности перемешивания металла в тигле, металлостатического давления расплава на стенки футеровки, жидкотекучести (вязкости) металлического расплава, жесткости конструкции печи и степени вибрации тигля, условий эксплуатации печи и целого ряда качественных показателей выполнения монтажно-футеровочных работ.

Огнеупорная футеровка *тигельных* индукционных печей слагается из следующих основных элементов (рис. 6.19): тигля, образующего плавильную ванну, тигель накрывают крышкой; нижней плиты, на базе которой монтируется тигель; верхней плиты, которая соединяется с тиглем через огнеупорный воротник; воротника; носка (летки)

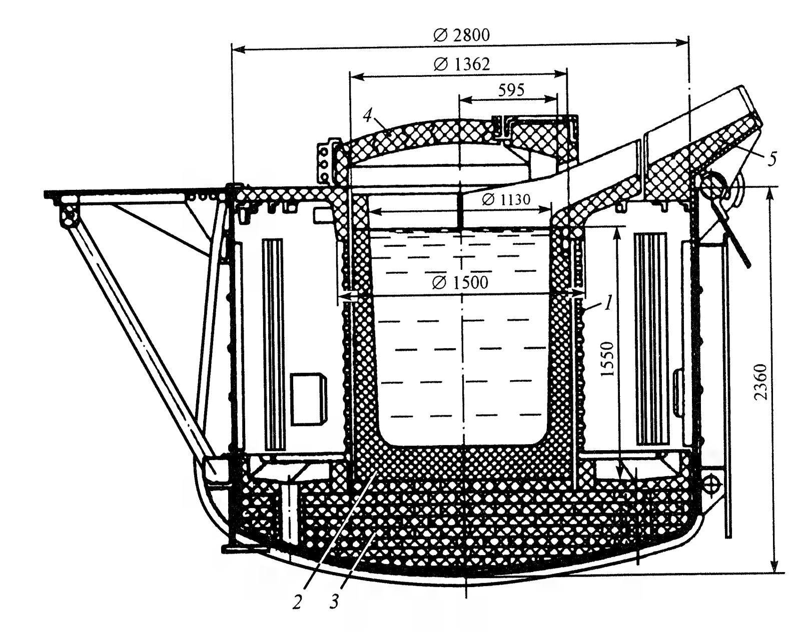


Рис. 6.19. Общий вид современной открытой тигельной печи:

1 – индуктор; *2* – кладка днища; *3* – тигель; *4* – футеровка крышки; *5* – футеровка сливного носка

для слива расплавленного металла и сигнализатора, контролирующего состояние футеровки.

Для набивки днища и стенок тигля применяют ручные трамбовки. После изготовления футеровки тигля индукционной печи его спекают. Процесс спекания ведут либо электрическим током, либо жидким металлом.

Зерновой состав огнеупорных материалов оказывает главное влияние на свойства футеровки, так как с его помощью регулируют не только усадку, но и термостойкость и прочность тигля. Удаление средней фракции из состава бетона или набивной массы способствует повышению термостойкости (до 16–17 водяных теплосмен). Зерновой состав заполнителя в этом случае получается следующим, мас. %: крупная фракция (5–3 мм) 50–45, средняя (1,00–1,25 мм) 3–5, мелкая (<0,315 мм) 47–50. При таком зерновом составе при нагревании формируется мелкотрещиноватая структура, аналогичная структуре термостойких периклазохромитовых изделий.

Для сохранения объемопостоянства футеровки в процессе эксплуатации в состав шихты вводят добавки, компенсирующие усадку при нагревании: кианит, дистен, силлиманит, кварцит, корунд и др. Величину объемных расширений регулируют размером зерен добавок и их концентрацией в шихте. Аналогичные требования предъявляют и к набивным массам. С целью упрочения набивной футеровки до спекания в состав массы иногда вводят небольшое количество воздушно-твердеющих добавок (жидкое стекло, алюмофосфатная или алюмосиликатная связки, глина, ЛСТ и т. п.). Широкое распространение получили набивные массы, готовые к применению и поставляемые в упакованном виде в герметично закрытой таре, предохраняющей массу от высыхания, но чаще ее увлажняют непосредственно перед набивкой. Изготовленную футеровку сушат и разогревают до спекания рабочей поверхности тигля. Продолжительность сушки и обжига зависит от природы материала футеровки, ее конструкции и размеров.

В качестве огнеупорных материалов при плавке чугуна применяют кварцитовые порошки, при плавке стали – материалы на основе плавленых MgO и Al_2O_3. Теплопроводность футеровки из плавленого периклаза примерно в 2 раза больше, чем из спеченного того же зернового состава, и составляет соответственно при 600 °С 1,57 и 0,79 Вт/(м·К); это необходимо учитывать при замене используемых материалов.

Футеровка канальной индукционной печи состоит из подового камня и шахты (рис. 6.20). Срок службы футеровки определяется стойкостью подового камня. Печь представляет собой трансформатор с сердечником, первичной обмоткой которого является индуктор,

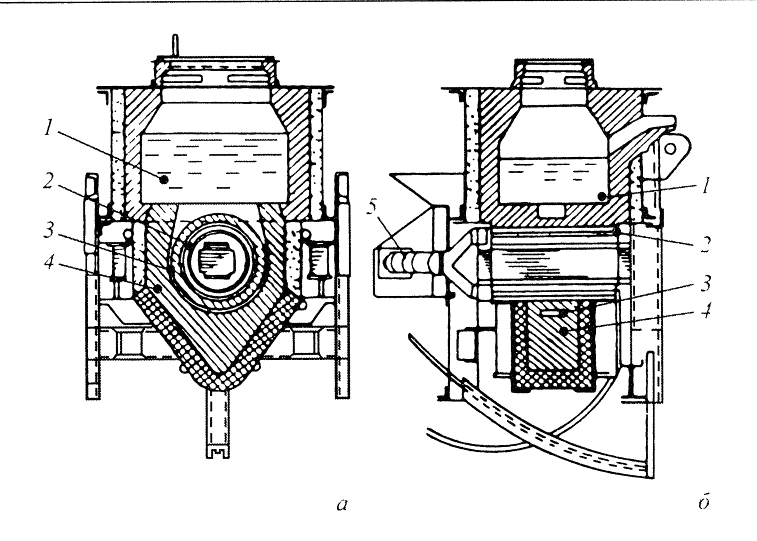


Рис. 6.20. Индукционная печь с закрытым вертикальным каналом (*а* – поперечный разрез; *б* – продольный разрез):

1 – ванна; *2* – индуктор; *3* – канал; *4* – подовый камень; *5* – вентилятор

а вторичной – расплавленный металл в канале (подовом камне). В зависимости от свойств расплава для футеровки подового камня применяют шамот, кварц, кварцит, периклаз, корунд, шпинель и другие огнеупорные материалы. Футерование канальной части печи (подового камня) осуществляют или формованием вне печи, или набивкой непосредственно в процессе монтажа или ремонта. К числу нейтральных огнеупоров относится графит, с которым ни сам алюминий, ни его оксид не реагируют. Плавка алюминия в канальных печах с графитовой футеровкой показала, что никакого зарастания канала не происходит. Основные составы футеровочных материалов, используемых при плавке металлов и сплавов в канальных индукционных печах, приведены в табл. 6.7.

При разогреве футеровки из набивной массы происходит формование монолитного слоя в основном за счет спекания огнеупорного порошка. Спекшийся рабочий слой не должен разрушаться и пропитываться при воздействии на него расплавленного металла. С этой целью тщательно подбирают зерновой состав огнеупорных порошков и связующего. Для изготовления индукционных единиц применяют также наливные массы. Рациональный зерновой состав наливных периклазовых масс, мас. %: крупная фракция (10–1 или 5–1 мм) 60±5;

Таблица 6.7. **Составы огнеупоров для футеровки индукционых канальных печей при плавке различных металлов и сплавов**

Сплавы, металлы	Огнеупорный материал	Связка	Число плавок	
			среднее	максимальное
Латуни, медь, мельхиор, томпаки	Кварцит	15 % шамотной глины, 1,5 % молотого стекла, 2 % кислоты борной	1000	3500
Цинк	70 % каолинового шамота, 20 % часов-ярской глины, 10 % каолина	ЛСТ	7000	12000
Алюминий	65 % шамота, 25 % огнеупорной глины	10 % бария с жидким стеклом	1000	2000
	50 % шамота, 20 % кварцита, 20 % огнеупорной глины	10 % бария	2600	5300
Никель и нихром	Плавленый периклаз	2–3 % буры или борной кислоты	600	1000

средняя (1–0,5 или 0,5–0,08 мм) 15±5, мелкая (< 0,08 мм) 30±5. Наиболее важным является содержание тонкомолотой фракции (<0,088 мм) в массе, количество которой должно составлять 25–35 %.

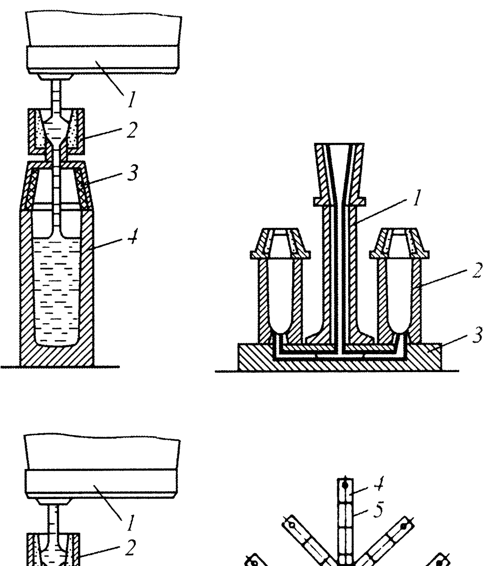
6.3. Огнеупоры в агрегатах и установках разливки и внепечной обработки стали

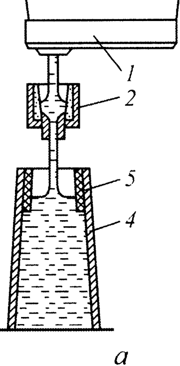
Применяются три способа разливки стали: разливка сверху непосредственно из ковша в каждую изложницу (10–30 т), разливка снизу сифонным способом сразу в группу изложниц и непрерывное литье. При разливке сверху работают ковшевые изделия, которыми футерован сталеразливочный ковш, стопорные трубки, пробка и стакан. При разливке снизу к этим изделиям добавляются воронка, литниковые трубки, звездочка, сифонные изделия (рис. 6.21).

Из всех изделий только ковшевая футеровка работает более 10–15 плавок, обеспечивая многократно разливку стали; остальные виды

Рис. 6.21. Схемы способов разливки стали в слитки:

а – разливка сверху через промежуточную воронку (*1* – ковш, *2* – воронка, *3* – прибыльная надставка, футерованная шамотным кирпичом, *4* – изложница, *5* – утеплительная надставка); *б* – разливка сифоном: (*1* – центровой литник; *2* – изложница; *3* – поддон; *4* – концевой сифон; *5* – пролетный сифон; *6* – тройник; *7* – звездочка)







огнеупоров независимо от их качества служат лишь в течение одной разливки. Поэтому высокое качество этих изделий необходимо для предупреждений аварий при разливке стали и возможно меньшего попадания в нее неметаллических включений.

6.3.1. Огнеупоры для сталеразливочных ковшей

Сталь из мартеновской печи или конвертера поступает в ковш при 1550–1600 °С, поэтому все огнеупоры в ковше (футеровка, стопорные трубки, пробки, стаканы) в момент заливки подвергаются резкому термическому удару. Следовательно, они должны быть термостойкими, причем наибольшие требования в этом отношении предъявляют к пробкам и стопорным трубкам. Разливка металла из ковша продол-

жается от 20 мин до 2 ч. Футеровка дна и нижней трети стен ковша наиболее длительное время находится в контакте с жидким металлом и работает в самых тяжелых условиях, поэтому футеровку делают по высоте ступенчатой, утолщенной в нижней трети.

На стойкость футеровки влияет число вертикальных швов, для сокращения которых применяют изделия специальной трапециевидной формы. С повышением кажущейся плотности шамотных огнеупоров уменьшается их шлакоразъедание. Высокую стойкость при службе в ковше имеют каолиновые многошамотные огнеупоры. С успехом применяют также полукислые изделия, особенно расширяющиеся в службе. Наиболее перспективной футеровкой ковшей является набивная или нанесенная массометом кварцитовая футеровка.

Обязательным условием успешной работы кварцевых футеровок ковшей является быстрый нагрев до температуры плавления кварца. Такой нагрев происходит в результате передачи тепла от заливаемой стали с температурой 1620–1700 °С к футеровке. При быстром нагреве β-кварц переходит в α-форму, которая затем переходит в стекло. Вязкость кварцевого стекла при 1720 °С составляет 0,29 МПа·с. При плавлении зерен кварца удельный объем увеличивается на 20,17 %. При пористости набивной футеровки 20–25 % поры почти полностью заполняются расплавом, и на поверхности футеровки образуется монолитный слой кварцевого стекла. Стойкость монолитных кварцевых футеровок выше продолжительности шамотных и составляет 30–40 наливов. Применение торкретирования позволяет увеличить срок службы ковшей в 2–3 раза. Расход штучных огнеупоров на футеровку ковша составляет 6–11, набивных масс 7–12 кг/т стали.

В условиях непрерывной разливки стали футеровка ковша дополнительно нагревается на 40–50 °С в связи с необходимостью перегрева металла; цикл разливки по сравнению с литьем в изложницы увеличивается в 1,5–2,5 раза. В этом случае наиболее оптимальной считается схема футеровки, когда шлаковый пояс рабочего слоя сталеразливочного ковша выполняют из периклазоуглеродистых огнеупоров, обладающих низкой смачиваемостью расплавленным металлом, а рабочий слой ниже шлакового пояса – из углеродосодержащих изделий с более низким содержанием MgO (периклазошпинельноуглеродистых, шпинельноуглеродистых, шпинельнопериклазоуглеродистых и т. п.) или из высокоглиноземистых (корундовых, муллитокорундовых, в том числе содержащих углерод). Применение монолитной футеровки стен и дна из тиксотропных масс по сравнению с футеровкой из штучных огнеупоров позволяет заметно снизить расход огнеупоров с 14,9 до 2,6 кг/т стали (табл. 6.8), сократить продолжительность футерования

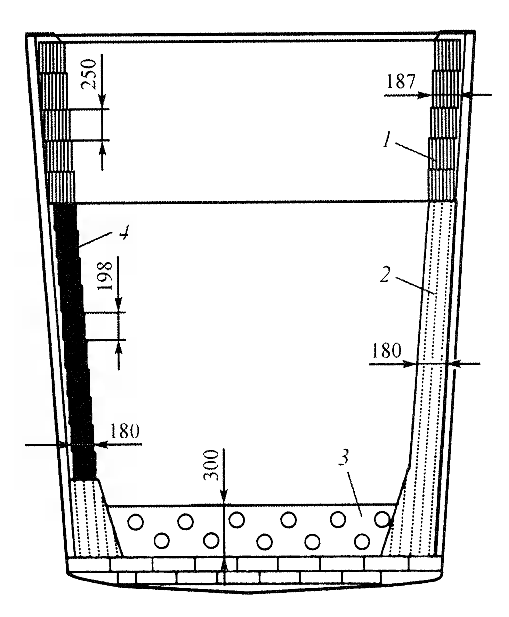


Рис. 6.22. Схема футеровки сталеразливочного ковша ЭСПЦ СЗАО ММЗ:

1 – изделия Ancarbon KC 52 (или Anker TT10); *2* – бетон марки Ankorcast VL93M; *3* – бетон Ankorcast VL92MAS; *4* – изделия Anker T17

сталеразливочного ковша с 20 до 7 ч и снизить вероятность проникновения металла по швам кладки его стен и дна.

Монолитная футеровка сталеразливочного ковша Молдавского металлургического завода (СЗАО ММЗ) показана на рис. 6.22, а физико-химические показатели используемых огнеупоров приведены в табл. 6.9 и 6.10. Применение монолитной футеровки дна позволяет добиться равностойкости стен и дна ковша и отказаться от гнездовых блоков как для шиберного затвора, так и для продувочных узлов.

Таблица 6.8. Сравнительная стойкость футеровки сталеразливочных ковшей

Футеровка	Стойкость ковша по элементам*, плавки			Удельный расход огнеупоров, кг/т стали
	стены	шлаковая зона	дно	
Шамотная	10	10	5	14,9
Кварцитовая	12	12	6	11,6
Из периклазоуглеродистого огнеупора	45	45	25	5,5
MgO–C-огнеупор (стены), дно наливное	61	61	61	3,71
Монолитная малоцементная	600	63	63	2,6

* Стойкость стен указана без учета промежуточных ремонтов.

При эксплуатации продувочных узлов устанавливают допустимую остаточную толщину рабочего слоя кладки, за пределами которой она теряет устойчивость и обрушается. При равномерном износе футеровки допустимая остаточная толщина составляет до 20–25 мм, но с учетом безопасной эксплуатации ее принимают от 50–60 до 70–100 мм. Наибольшему износу подвержена зона падения струи металла дна ковша; для футеровки этой зоны применяют огнеупоры системы Al_2O_3–SiC–C, изготовленные на основе плавленого корунда. Замена огнеупоров *Р*-формата (250×187×104×96 мм) в футеровке сталеразливочных ковшей на формат «мини-кей» (180×160×140×160 мм) устраняет растрескивание изделий в шлаковом поясе и снижает величину внутренних напряжений примерно на 25 %.

Современные наливные футеровки сталеразливочных ковшей выполняют из бетонов нового поколения (низкоцементных, сверхнизкоцементных и бесцементных) с применением вибрации (метод вибролитья). В этих бетонах глиноземистый цемент частично или полностью заменен добавками ультрадисперсных материалов (типичный размер частиц 0,1–10 мкм), таких как коллоидный SiO_2, активированные глиноземы (реактивный, диспергирующий, оксихлорид алюминия, алюмозоли и др.). В технологии монолитной футеровки сталеразливочных ковшей решают главную задачу – получить предельно плотноупакованную структуру путем оптимального выбора зернового состава, а также коллоидно-химического и реологического регулирования состава смеси.

Таблица 6.9. **Физико-химические показатели периклазоуглеродистых изделий для рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей**

Показатели	Ancarbon KC 52	Anker TT10	Anker TT7
Массовая доля, %:			
MgO, не менее	96,0	97,5	91,5
Al_2O_3	0,3	0,1	0,3
Fe_2O_3	0,5	0,2	5,0
CaO	2,1	1,4	2,5
SiO_2	1,0	0,3	0,6
C	10	5	5,0
Кажущаяся плотность, г/см^3	3,1	3,09	3,08
Открытая пористость, %, не более	5	7	7
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее		40	

Таблица 6.10. **Физико-химические показатели корундовых масс для рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей**

Показатели	Ancorcast VL93M	Ancorcast VL92MAS
Массовая доля, %:		
Al_2O_3, не менее	92,5	92,0
SiO_2	0,8	0,2
Fe_2O_3	0,2	0,1
MgO	5,0	5,5
Зернистость, мм, менее	6,3	15,0
Насыпная плотность, г/см^3	3,0	
Влажность, %	5,5–6,0	5,5–6,0
Открытая пористость, %, не более	5	7
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	40	

Основным компонентом в бетонах нового поколения является глинозем (корунд) в сочетании с другими огнеупорными материалами. Выбор глинозема связан с его инертным отношением к гидратации в присутствии воды как во время приготовления наливных и вибро-наливных футеровок, так и при сушке. Периклазовые порошки в таких условиях не применяют из-за взаимодействия MgO с водой, что вызывает структурное растрескивание футеровки при нагревании. Наиболее распространены бетоны двух типов – глиноземшпинелидного (Al_2O_3–MgO·Al_2O_3) и глиноземмагнезиального (Al_2O_3–MgO) составов. В первых бетонах оксид магния присутствует в массе в виде шпинели, во вторых – в виде MgO. Несмотря на равное количественное содержание MgO в обоих составах, глиноземмагнезиальные имеют более высокую коррозионную устойчивость и меньше пропитываются шлаком. Реологические и гидратационные свойства бетонов регулируют путем введения в их состав ультрадисперсных частиц SiO_2 в виде Аэросила или кремнеземсодержащей пыли из электрофильтров производства ферросилиция и т. п. Сложный состав низкоцементных бетонов требует тщательного дозирования добавки воды. Влажность таких бетонов составляет 4–8 %.

Монолитная футеровка ковша состоит из теплоизоляционного слоя волокнистых материалов толщиной 5 мм (дно ковша футеруют шамотными легковесными изделиями толщиной 65 мм), арматурного слоя и рабочего слоя, выполняемого из тиксотропных бетонных масс с низким содержанием цемента. По истечении определенного срока работы

монолитная футеровка рабочего слоя не удаляется, как в случае классических футеровок, а остается некоторый слой футеровки в ковше. Остаточную футеровку с помощью машины очищают от избытка шлака и металла, после чего устанавливают в ковш шаблон и на оставшийся материал от первой заливки наносят футеровочный материал, в результате чего толщина футеровки восстанавливается до исходной (рис. 6.23). Для получения прочной связи повторно наносимой футеровки с первоначальной необходимо сохранить часть футеровки пропитанной шлаком, в результате чего достигается прочная керамическая связь при 1300 °С (рис. 6.24).

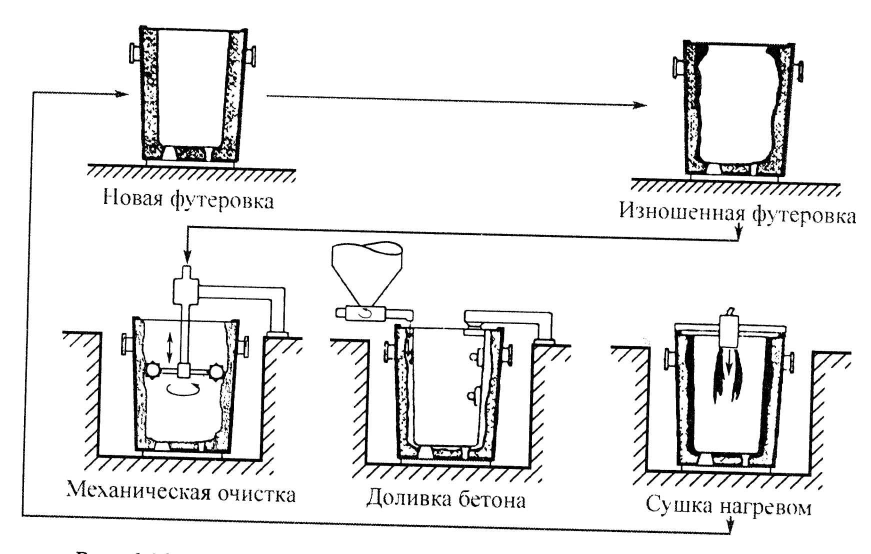
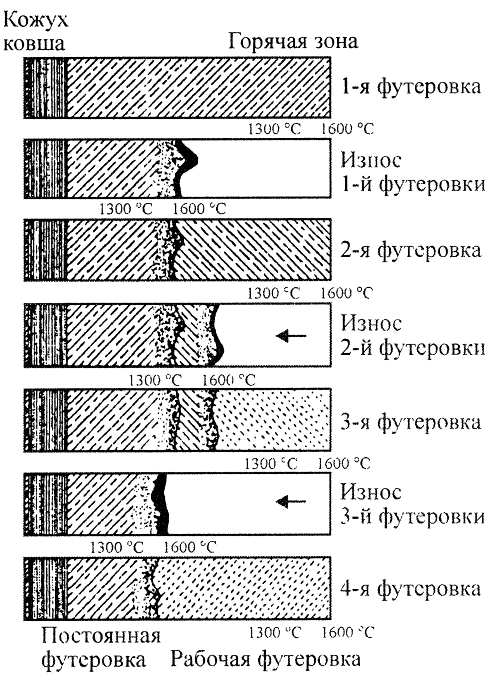


Рис. 6.23. Монтаж монолитной футеровки при промежуточном ремонте

Использование монолитных футеровок связано с их продолжительной сушкой и строгим соблюдением заданного графика нагрева футеровки. На графике нагрева выделяют участки изотермической выдержки в области 200 и 400 °С, что связано с дегидратацией продуктов твердения высокоглиноземистого цемента в бетоне; скорость подъема температуры в этом интервале не должна превышать 10–15 °С/ч. После службы охлаждение может осуществляться со скоростью 40 °С/ч. Опыт промышленного освоения монолитных футеровок сталеразливочных ковшей показал, что в процессе сушки колебания температуры

Рис. 6.24. Схема формирования «бесконечной» футеровки сталеразливочного ковша



в ковше не должны превышать 70 °С, и отклонение от заданных параметров выше 40 °С не допускается, так как иначе может произойти взрывное разрушение футеровки.

Органические волокна, вводимые в состав масс, выгорают при относительно низких температурах, создают капиллярную структуру, упрощающую процесс удаления влаги и предотвращают взрывное разрушение футеровки. В монолитных глиноземшпинелидных бетонах максимальные напряжения развиваются при температурах около 850°С и достигают примерно 15 МПа. Для предотвращения разрушения футеровки в состав бетона вводят стальные волокна (~2 %), снижающие внутреннее напряжение примерно на 30 %.

6.3.2. Огнеупоры для разливки стали в изложницы

Для разливки стали из ковша в изложницы применяют сложнофасонные изделия: стакан, пробку, стопорные трубки, гнездовой кирпич. В последние годы эти элементы сталеразливочного устройства как менее надежные заменяются на скользящие или шиберные затворы. Элементы шиберного затвора и его устройство показаны на рис. 6.25. При совмещении сквозных отверстий в двух сопрягающихся плитах металл из ковша начинает поступать на дальнейшую разливку. Для устранения подтекания металла соприкасающиеся поверхности верхней и нижней плит шлифуют алмазным инструментом. Толщина зазора 25–50 мкм. Химический состав и свойства плит и вкладышей приведены в табл. 6.11. Выбор плит при разливке зависит от марки и температуры разлива-

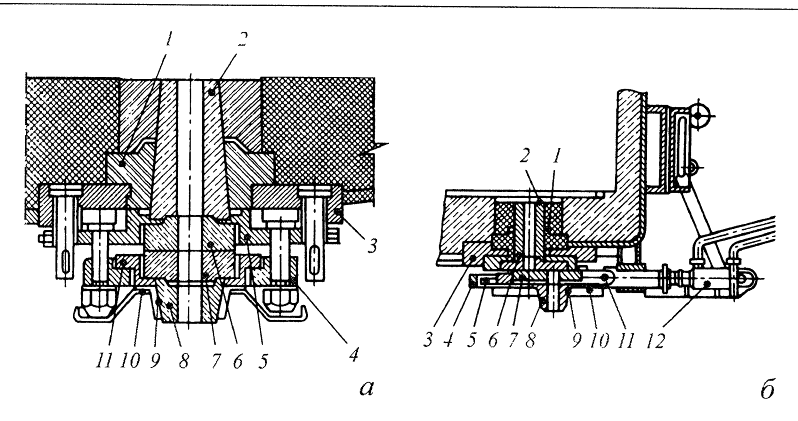


Рис. 6.25. Поперечный (*а*) и продольный (*б*) разрезы двухплитного шиберного затвора, собранного и смонтированного на ковше:

1 – составной гнездовой кирпич; *2* – стакан; *3* – установочная плита; *4* – направляющая каретка; *5* – верхняя металлическая рама; *6* – верхняя огнеупорная плита; *7* – нижняя огнеупорная плита; *8* – коллектор; *9* – коллектородержатель; *10* – защитный экран; *11* – нижняя металлическая рама; 12 – маслоцилиндр

емой стали. При разливке низкоуглеродистых (<0,1 % С) и высокомарганцевых сталей наибольшей стойкостью обладают периклазовые плиты. При разливке в изложницы и большом числе перекрытий струи лучше служат корундовые и муллитокорундовые плиты.

Таблица 6.11. Химический состав и свойства плит и вкладышей

Изделия	Массовая доля, %					Открытая пористость, %	Предел прочности при 1200°С, МПа	
	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO		при растяжении	при изгибе
Периклазовые вкладыши	96,72	0,35	–	–	–	11,5	5,2	17,5
Периклазовые плиты (из спеченного порошка)	93,39	1,70	0,57	2,12	1,77	20,5	3,8	9,6
Шпинельные вкладыши	34,30	1,01	62,95	0,48	1,09	19,4	6,3	14,4
Корундовые плиты	0,56	0,58	94,61	1,95	1,30	11,6	5,4	15,1
Корундовые вкладыши*[1]	1,64	0,56	95,54	0,38	0,82	16,0	14,1	34,9
Цирконовые плиты*[2]	0,54	0,42	3,26	32,76	0,72	21,8	Не опр.	4,3

*[1] Содержание R_2O_3 0,83 %.
*[2] Содержание ZrO_2 59,01 %, R_2O 0,49%.

Совершенствование глинозем- и корундографитовых плит идет в направлении разработок новых связок и структур. Наиболее стойкой является структура плит, имеющая поры диаметром менее 5 мкм. Такую структуру формируют путем пропитки обожженных изделий углеродосодержащими веществами (бакелитом, смолой, пеком и т. д.). Так, если у плит на керамической связке доля пор диаметром менее 1 мкм составляет 20–25 %, то у изделий на углеродистой связке их около 90 %, а средний размер пор составляет 0,05–0,20 мкм (табл. 6.12).

Таблица 6.12. Поровая структура плит

Плиты	Объем пор, мм³/г	Объем пор радиусом, мкм			
		>5	5–3	3–1	<1
Корундо-углеродистые	49,80	4,20/8,4	1,00/2,0	3,80/7,6	40,80/81,9
Периклазо-углеродистые	49,60	4,50/9,0	0,50/1,0	5,00/10,0	39,60/80,0

* В числителе – в мм³/г, в знаменателе – в %.

Условия службы для плит шиберных затворов при разливке стали в изложницы и при сифонной разливке различны. Во втором случае число перекрытий струи металла значительно меньше, чем в первом, а сам затвор работает в основном в режиме дросселирования[1] при повышенной на 20–50 °С температуре стали по сравнению с разливкой в изложницы. В процессе эксплуатации разрушению подвергаются прежде всего кромки каналов нижней и верхней плит. Эти зоны плит пропитываются металлом и при последующих разливках на них образуется настыль, препятствующая нормальной работе плит. Разработаны поворотные затворы, трехплитные и др.

При разливке сверху каждая изложница наполняется металлом отдельно непосредственно из ковша или через воронку или через специальные ковши. Изложницы бывают как глуходонные, так и сквозные. В первом случае для уменьшения усадки применяют так называемые прибыльные надставки, футерованные шамотным кирпичом, во втором случае – утеплительные плиты. Разливка сифоном позволяет заполнять металлом одновременно от 2 до 12 и более из-

[1] С непрерывным подтеканием стали. Подтекание имеет как отрицательное действие, так и положительное: предупреждает остывание стали в канале.

ложниц, но вместе с тем требует и более сложных приспособлений для разливки (сифонный кирпич, литниковые трубки, звездочки, концевой сифон, воронки).

Использование изделий для сифонной разливки стали (воронок, литниковых трубок, звездочек, пролетного и концевого сифонов) не только однократное, но и кратковременное, и происходит в течение 5–7 мин. Все сифонные изделия контактируют только с расплавленным металлом, подвергаясь в момент заливки стали резкому нагреванию с внутренней стороны. Износ их заключается в растрескивании и шелушении при недостаточной термостойкости и в размывании жидкой сталью. Для повышения термостойкости сифонных трубок их обжигают при более низкой температуре (1200 °С), чтобы устранить образования большого количества нетермостойкой стеклофазы. Качество, а следовательно, и степень размываемости рабочего канала литниковой системы зависят от химического состава и структуры изделий, температуры стали и длительности цикла разливки. При разливке качественной стали применяют обожженные высокоглиноземистые и основные изделия.

6.3.3. Огнеупоры для машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ)

Существует несколько конструкций МНЛЗ. Наибольшее распространение получили машины следующих типов: вертикальные, радиальные, криволинейные и с изгибом заготовки. Сталеразливочный ковш в комплекте с МНЛЗ служит в более тяжелых условиях, чем обычный ковш, так как длительность пребывания стали в ковше примерно в 2 раза больше, а ее температура на 50 °С выше. Особенно сильное разъедание футеровки происходит в шлаковой зоне. Эту зону футеруют периклазоуглеродистыми, периклазошпинельноуглеродистыми, шпинельноуглеродистыми изделиями.

Схема сталеразливочного тракта МЛНЗ включает сталеразливочный ковш, промежуточный ковш, водоохлаждаемый кристаллизатор, механизм качания кристаллизатора, системы вторичного охлаждения, устройство для вытягивания, резки и перемещения стали. Схема расположения огнеупоров, применяемых при непрерывной разливке стали, показана на рис. 6.26, к которым относятся: сталеразливочный ковш, шиберный затвор, защитные трубы, промежуточный ковш, погружаемые стаканы, стопор-моноблок, гнездовые и продувочные блоки, огнеупоры для футеровки ковшей.

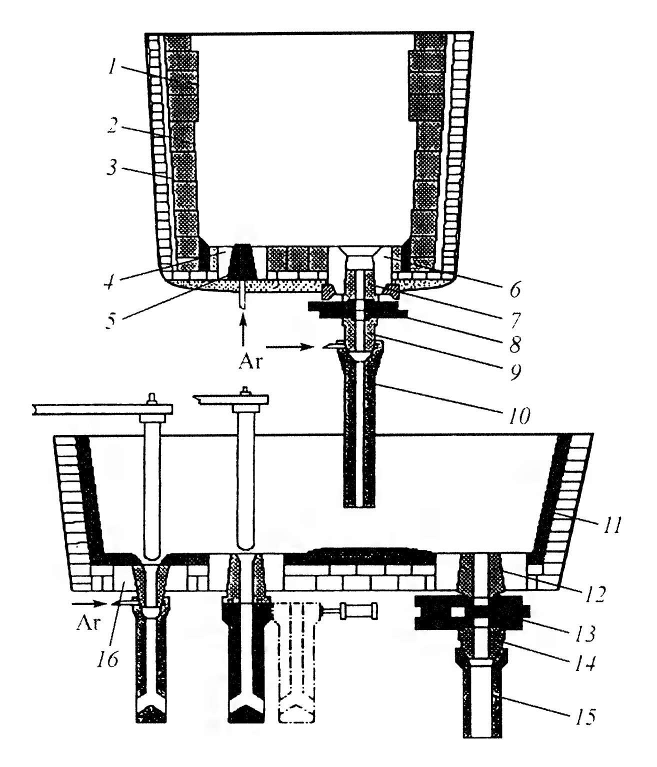


Рис. 6.26. Схема футеровки сталеразливочного тракта:

1 – шлаковый пояс; *2* – стены, дно; *3* – буферная смесь; *4* – гнездовой блок донной фурмы; *5* – донная фурма; *6* – гнездовой блок; *7* – ковшевой стакан; *8* – плиты шиберного затвора; *9* – стакан-коллектор; *10* – кварцевая труба; *11* – торкрет-масса; *12* – стакан-дозатор; *13* – шиберный затвор; *14* – стакан-коллектор промежуточного ковша; *15* – кварцевый стакан; *16* – гнездовой блок промежуточного ковша

С т а л е р а з л и в о ч н ы й к о в ш в комплекте МНЛЗ служит в более сложных условиях, чем обычный, поскольку длительность пребывания жидкой стали в ковше примерно в 2 раза больше, а ее темпепература на 50–60 °С выше. Особенно сильное разрушение футеровки происходит в шлаковой зоне. Сталь из сталеразливочного ковша поступает в промежуточный ковш, необходимый для поддержания одинакового ферростатического давления стали, поступающей в кристаллизатор. Особенностью службы огнеупоров в промежуточном ковше является пригар металла к футеровке, а при удалении

скрапа (остатков металла) происходит ее разрушение. В зоне удара струи металла сильно разрушается огнеупорная кладка. Для смягчения удара струи металла о дно ковша применяют «подушку» из высокоглиноземистых и глинозем-хромитовых блоков. Футеровку промежуточных ковшей выполняют из бетона (64,6 % Al_2O_3, 29,8 % SiO_2, 1,4 % CaO, 1,1 % Fe_2O_3). После обжига при 1000 °С с 3-ч выдержкой бетон имеет открытую пористость 21 %; кажущуюся плотность 2,38 г/см^3 и предел прочности при сжатии 52,0 МПа. Для устранения отслаивания в бетонную смесь вводят 1,5–2,0 % волокон из коррозионно-стойкой стали 0Х25Ю5 длиной 20 и диаметром 0,6 мм. Толщина футеровки арматурного слоя и дна составляет от 180 до 250 мм, причем бетон заливают по периметру стен, а в дно предварительно устанавливают гнездовые блоки, а затем заливают бетон. В зависимости от состава бетона влажность может достигать 6–7 % и более.

З а щ и т н а я т р у б а, которая располагается между сталеразливочным и промежуточным ковшами, предотвращает окисление и турбулизацию потока жидкой стали и регулирует ее расход. Для изготовления защитных труб применяют (по выбору): плавленый кварц, периклазографитовый, корундографитовый и другие материалы. Участок труб, контактирующий с расплавами металла и шлака в промежуточом ковше, иногда изготавливают двухслойным, усиленным огнеупорным материалом системы ZrO_2–C с высокой коррозионной стойкостью. При изготовлении защитных труб варьируют их длину, толщину стенок и внутренний диаметр. Длина труб колеблется от 900 до 1600 мм. Стойкость кварцевых труб составляет 1 плавку, корундографитовых 6–8 плавок. Примерный характер износа и повреждения защитных труб показан на рис. 6.27. Эрозионный износ трубы происходит по наружной и внутренней поверхности из-за поперечного смещения струи стали под влиянием перекрытия шиберного затвора и завихрения струи металла внутри трубы вблизи уровня металла в промежуточном ковше. Коррозия заметно возрастает при высоком содержании кислорода и марганца в стали. Углерод, как менее прочный материал по сравнению с корундом и периклазом, подвергается абразивному износу в горячем состоянии больше. Износ верхней части трубы обусловлен в основном ударом отклоненной струи металла о боковую стенку, а нижней – химическим и коррозионным воздействием жидкой стали, в которую погружена эта часть трубы.

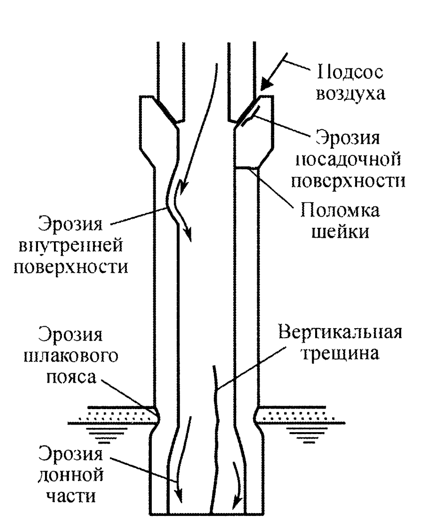


Рис. 6.27. Схематическое изображение типичных повреждений защитной трубы

Футеровку п р о м е ж у т о ч н о г о к о в ш а от разрушения защищают обмазкой или теплоизоляционными плитами. Применение плит сокращает разогрев промежуточного ковша перед разливкой. Такая футеровка получила название «холодной». Плиты изготовляют из тонкомолотого огнеупорного заполнителя (SiO_2, Al_2O_3, MgO) и армирующего волокна (асбест, силикаты кальция и алюминия) на связке из коллоидного SiO_2, силиката натрия, смолах и т. п. В подогреваемых промежуточных ковшах на рабочую поверхность футеровки для защиты от повреждений и облегчения удаления настылей наносят торкрет-покрытие периклазового, периклазохромитового, периклазосиликатного и других составов. Толщина покрытия колеблется от 15 до 30 мм. Поскольку промежуточный ковш является последней емкостью, контактирующей с жидким металлом, он должен иметь высокую стойкость, чтобы не вызвать загрязнение металла при разливке методом «плавка на плавку». В качестве связующего используют жидкое стекло, полифосфат натрия, сернокислый магний, комплексное фосфатное связующее, глиноземистый и высокоглиноземистый цементы и др. Для снижения теплопроводности и повышения термостойкости торкрет-покрытий в состав массы вводят различные волокнистые добавки как органического, так и неорганического состава. Волокнистые органические добавки в процессе термообработки промежуточного ковша снижают теплопроводность торкрет-покрытий на 20–25 % при сохранении прочностных характеристик. Основные характеристики некоторых торкрет-масс, применяемых в России, приведены в табл. 6.13.

ОАО «Комбинат «Магнезит» выпускает торкрет-массу периклазового состава марки ПТМС. Химический состав массы, %: MgO более 83, SiO_2 менее 4, Al_2O_3 менее 2, Fe_2O_3 менее 2,5, зерновой состав, %: фракции крупнее 1 мм менее 2, мельче 0,1 мм 34–38; кажущаяся плотность 2,54 г/см^3; $\Delta m_{прк}$ менее1,5 %, открытая пористость после термообработки при 1600 °С 22,6 %. Широкое применение находит отечественная торкрет-масса следующего состава, мас. %: MgO 50–70, SiO_2 10–30, Fe_2O_3 1–3, CaO 1–3, Al_2O_3 1–3. Массу готовят из периклазового порошка фракции мельче 0,5 мм (40–60 %), в том числе мельче 0,063 мм (25–35 %), и кварцсодержащего материала с размером

Таблица 6.13. Основные характеристики торкрет-масс

Показатели	Периклазовые	Периклазовые с повышенным содержанием CaO		Оливинитовые
		обычные	теплоизоляционные*[1]	
Содержание, мас. %:				
MgO	84,0	75,0	75,0	60,0
SiO_2	4,0	6,0	6,0	30,0
CaO	–	7,0	7,0	1,0
P_2O_5	3,0	3,0	3,0	3,0
Кажущаяся плотность*[2], г/см³	2,23	2,20	1,80	2,00
Открытая пористость, %	27,5	28,0	35,0	26,0
Теплопроводность при 1200 °С, Вт/(м·К)	1,05	0,9	0,75	1,1
Предел прочности при сжатии, МПа, после термообработки с 3-ч выдержкой при температуре, °С:				
800	6,7	6,5	3,5	5,8
1550	32,0	45,0	40,0	35,0
Содержание, %, фракции, мм:				
2,0–0,5	50	50	50	50
0,5–0,088	20	20	20	20
<0,088	30	30	30	30

*[1] Содержит выгорающую добавку.
*[2] После термообработки при 1550 °С с 3-ч выдержкой.

зерен менее 0,063 мм (15–25 %). Химический состав этой массы примерно такой же, как у известных зарубежных торкрет-масс Dosolit (MgO 69,8 %, SiO_2 14,4 %, прочие 2,48 %) и Plibur (MgO 75–80 %, SiO_2 10–15 %, прочие 3,32 %). По минеральному составу приведенные торкрет-массы близки к оливинитовым порошкам, успешно применяемым для получения торкрет-покрытий.

Основными видами разрушения футеровки промежуточного ковша являются растрескивание, отслаивание, вспучивание, химическое взаимодействие с материалами покрытия и эрозия. Растрескивание и отслаивание сопровождаются появлением двух видов трещин: вертикальных и трещин отслаивания. Вертикальные трещины располагаются перпендикулярно рабочей поверхности, трещины отслаивания – параллельно. Оба вида трещин появляются в нижней части стен,

на участке перехода к днищу. Причинами разрушения футеровки являются термическое и структурное растрескивание и усадка.

Наиболее ответственным узлом огнеупорного канала МНЛЗ является зона перелива стали из промежуточного ковша в кристаллизатор. Металл из ковша в кристаллизатор подают с помощью погружаемого стакана и регулируют стопором-моноблоком. Однако регулирование подачи металла в кристаллизатор с помощью шиберных затворов, например трехплитных, предпочтительнее, так как в случае выхода из строя погружаемого стакана замена его происходит быстро, что в свою очередь обеспечивает возможность разливки методом «плавка на плавку». Дозируюшее устройство должно подводить сталь в кристаллизатор компактной и стабильной струей постоянного сечения без разбрызгивания; не допускается размывание канала стакана. Размывание канала стакана зависит от физико-химических процессов в контактном слое огнеупор–сталь, вязкости контактного слоя и соотношения сил адгезии между контактным слоем, огнеупором и сталью. Соотношение этих факторов может создать четыре крайние случая: 1 – образуется жидкотекучий контактный слой, который непрерывно смывается струей стали; 2 – образуется вязкий контактный слой, адгезия которого к стали больше, чем к огнеупору, и поэтому слой будет увлекаться сталью; 3 – образуется вязкий контактный слой, адгезия которого к огнеупору больше, чем к стали, – канал стакана в этом случае будет медленно затягиваться; 4 – то же, что и третий случай, но при значительной адгезии контактного слоя к огнеупору – канал при этом будет сильно затягиваться.

В зависимости от состава стали применяют кварцевые или корундографитовые стаканы, которые получили наибольшее распространение. Они позволяют разлить от 450–500 до более 700 т стали. Кварцевые стаканы являются высокотермостойкими, что позволяет легко менять их при выходе из строя. Они обладают хорошей шлакоустойчивостью, но быстро разрушаются марганцевыми сталями, особенно содержащими 0,7 % Mn. Обожженные кварцевые стаканы изготовляют методом шликерного литья. Они имеют предел прочности при сжатии 35–60 МПа и открытую пористость 13–18 %; колебание пористости в этих пределах не существенно влияет на износ стаканов в службе. Причиной выхода из строя кварцевых стаканов является растрескивание, вызываемое раскристаллизацией кварцевого стекла с образованием кристобалита. Корундографитовые стаканы применяют при разливке высокомарганцевых сталей. Такие стаканы практически не размываются металлом, но разъедаются шлаком. При наличии в стали неметаллических включений наблюдается затягива-

ние канала стакана и выпускного отверстия, которое особенно проявляется при разливке стали с повышенным содержанием алюминия. Неметаллические включения, налипающие на стенки стакана, представлены алюминатами кальция и частицами Al_2O_3. Их размеры колеблются в пределах 3–30 мкм. Конгломерат из слипшихся частиц пропитан застывшим металлом, герцинитом и стеклофазой.

Для борьбы с затягиванием канала стакана неметаллическими включениями разрабатывают новые составы шихт, вводят различные добавки и др. Наряду с корундографитовыми стаканами применяют шпинельно-графитовые следующего состава, мас. %: C 28,3, MgO 16,4, Al_2O_3 48,1, SiC 4,6. Шпинель $MgO{\cdot}Al_2O_3$ превосходит глинозем по стойкости к коррозионному воздействию основного шлака и FeO, а ТКЛР шпинели того же порядка, что у глинозема, и меньше, чем у MgO.

Затягивание канала стакана устраняют также путем продувки инертного газа через прорези и пористые вставки в стенках стакана. При вдувании инертного газа усиливаются потоки металла, направленные вверх, и тем самым создаются условия для всплывания включений. Введением добавок BN, ZrB_2, $CaZrO_3$ и других материалов, образующих с Al_2O_3 соединения с более низкой температурой плавления, также устраняется размывание канала стаканов; в этом случае внутренняя поверхность канала выполняется из этих материалов.

Истечение стали через стакан-дозатор регулируют стопором-моноблоком (стержень длиной ~1 м), который изготовляют из корундографитовых масс. Для устранения разрушения стаканы и стопор-моноблок перед установкой разогревают газом. Стопор-моноблок не требует естественного охлаждения, однако вертикальный внутренний канал позволяет подавать в металл инертный газ (аргон). Усиленную головную часть изготовляют из периклазоуглеродных и цирконоуглеродистых материалов. Выход аргона из яблока стопора-моноблока возможен как напрямую, так и через пористую вставку. Крепление стопоров-моноблоков осуществляют с помощью шплинта (штырьковое крепление), керамической резьбовой втулки и резьбы внутри канала. Характеристика стопоров-моноблоков и погружаемых стаканов отечественного и зарубежного производства приведена в табл. 6.14.

Основным видом разрушения стопора-моноблока в службе является износ эрозией в шлаковом поясе. Интенсивное растворение по границе огнеупор–шлак–металл связано с конвекцией расплава, обусловленное перепадом температур и концентрацией. Скорость растворения на границе трех фаз больше, чем в объеме. Графит стопора-моноблока на границе фаз окисляется и химически взаимодействует с компонентом шлака.

Таблица 6.14. Характеристики стопоров-моноблоков и корундографитовых погружаемых стаканов

Марка	Массовая доля, %				Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см³	Предел прочности при изгибе, МПа	Огнеупор, зона его применения
	Al_2O_3	MgO	ZrO_2	C ($\Delta m_{прк}$)				
Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров»								
КГ	>65	–	–	>15	>20	–	–	Стопор-моноблок, погружаемый стакан
ЦЗС	–	–	>70	>12	<20/<22*1	–	–	Шлаковая зона
Богдановичское ОАО «Огнеупоры»								
ПУ	–	>73	–	>20	9–11	–	–	Головная часть стопора-моноблока
Фирма Vesuvius (Бельгия)								
TS101	44–54	0,6	1,8	29,0–34,2	15,7–19,0	2,3–2,4	5,6–9,9	Стопор-моноблок, погружаемый стакан
TS103	0,8	69,0–74,5	0,3	13,0–17,3	15,0–18,4	2,5–2,6	4,2–8,2	Головная часть стопора-моноблока
TS238	62–66	0,2	4,5	20,0–29,5	12,0–18,2	2,6–2,7	7,5–13,7	Стопор-моноблок
TS240	0,5	0,1	75,7–80,0	14–19	14,0–16,2	3,70–3,84	4,8–8,8	Шлаковая зона
Фирма Shinagawa (Япония)								
G33C1	51	–	–	33*2	15,0	2,35	7,0	Стопор-моноблок, погружаемый стакан
G22C1	67	–	–	30*2	15,0	2,65	13,0	Стопор-моноблок
G3M1	–	68	–	30*2	16,0	2,55	7,0	Головная часть стопора-моноблока
G7Z2	–	–	83	13*2	16,5	3,85	5,0	Шлаковая зона
Фирма Didier (Германия)								
Grasanit 30-R681	74	–	–	30	21	2,30	–	Стопор-моноблок, погружаемый стакан
Grasetral 20Z691	–	–	78	20	20	2,85	–	Стопор-моноблок
Фирма Liaonling minmetals (Китай)								
Stopper rod	60	–	–	28	13	2,6	8,0	Стопор-моноблок
	45	–	–	28	16	2,28	9,0	Погружаемый стакан
CLT-A	–	–	73	17	18	3,60	7,0	Шлаковая зона

*1 В числителе – для плавленого ZrO_2, в знаменателе – для спеченного ZrO_2.

*2 Указана массовая доля (C+SiC), %.

Стаканы-дозаторы применяют на МНЛЗ, у которых отсутствуют стопорные или шиберные затворы. Так как струя металла не регулируется, то диаметр канала во время работы должен быть неизменным и обеспечивать постоянство скорости истечения металла из промежуточного ковша в течение всего периода разливки. Для изготовления стаканов используют корундографитовые массы. Наиболее изнашиваемую часть стакана (вкладыш) изготовляют из износоустойчивых материалов, например систем ZrO_2–C, $ZrSiO_4$–C и др. Некоторые свойства корундографитовых стаканов-дозаторов отечественных и зарубежных производителей приведены в табл. 6.15.

***Таблица 6.15.* Характеристика корундографитовых стаканов-дозаторов**

Показатели	Стаканы-дозаторы			
	фирмы Vesuvius	фирмы Sirma, Италия	отечественные (фактические данные)	по ТУ 14-8-238-77
Массовая доля, %:				
Al_2O_3	56	50–52	77	≥60
C	30,2	30–32	15,6–17,3	≥15
Открытая пористость, %	18,8–19,1	14–16	14,3–17,8	≤18
Кажущаяся плотность, г/см²	2,30–2,35	2,20–2,30	2,70	–
Предел прочности при сжатии, МПа	7,5–20,9	20,0	18,0–22,0	–

Если стаканы-дозаторы изготавливают из двух материалов, то отдельно изготовленные детали из разных материалов при сборке соединяют с помощью специального высокотемпературного клея. Основные формы дозаторов показаны на рис. 6.28. Стаканы-коллекторы скользящих затворов являются согласующим элементом между подвижной плитой шиберного затвора и погружаемым стаканом.

Защитные корундографитовые трубы, погружаемые стаканы, стаканы-коллекторы, стопор-моноблоки работают в условиях контакта с кислородом воздуха. Высокая теплопроводность графитосодержащих материалов и небольшая толщина стенок изделий предопределяют высокую температуру с внешней стороны. В этих условиях происходит интенсивное окисление графита и углеродосодержащей связки, вызывая осыпание зерен огнеупорного материала. Для защиты от окисления в процессе производства погружаемые стаканы, стопоры-моноблоки и другие изделия защищают высокотемпературной глазурью, выбор состава которой зависит от материала изделий.

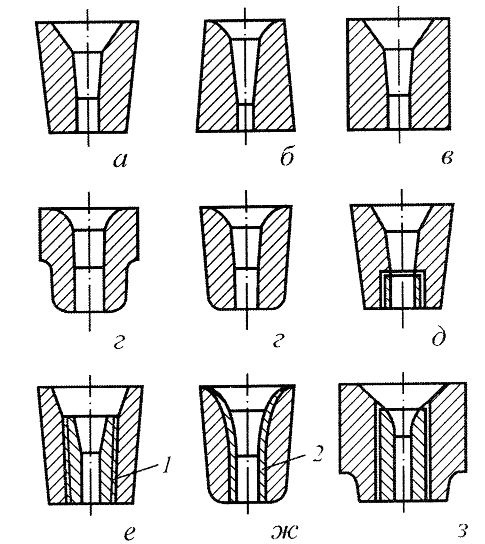


Рис. 6.28. Основные формы дозаторов:

а – коническая (устанавливаются изнутри); *б* – коническая (устанавливаются снаружи); *в* – цилиндрическая (устанавливаются изнутри); *г* – вставка-дозатор; *д* – двухкомпонентный дозатор с высокостойкой цилиндрической вставкой; *е* – двухкомпонентный дозатор с высокостойкой конической вставкой; *ж* – составной дозатор с высокоизносостойким покрытием; *з* – дозатор в комплекте с гнездовым кирпичом; *1* – вставка; *2* – износостойкий слой

Особенно сильное окисление происходит в период предварительного подогрева и перед началом литья. Эта стадия является главной, влияющей на срок службы огнеупоров.

Состояние глазурного покрытия зависит от плотности сформованного углеродистого изделия. Чем плотнее изделие, тем более плотной получается глазурное покрытие без каких-либо поверхностных дефектов. Уменьшение плотности сформованных изделий вызывает появление открытых пор и отсутствие монолитной стеклообразной поверхности.

6.3.4. Огнеупоры для установок внепечной обработки стали

При внепечной обработке стали из сталеплавильной печи выпускают полупродукт – нераскисленный металл с определенным содержанием серы и фосфора. Дальнейшую обработку полупродукта осуществляют вне сталеплавильного агрегата на установках внепечной обработки стали. Внепечная обработка стали включает раскисление стали в ковше, вакуумирование, продувку инертными газами, сорбционную обработку и др.

По назначению и условиям службы огнеупоров установки внепечной обработки стали делятся на порционные и циркуляционные вакууматоры для вакуумной обработки стали в открытом ковше; установки вакуумирования стали ковшевого типа с электромагнитным или газовым перемешиванием; установки внепечного вакуумирования и рафинирования типа ковш-печь; установки струйного вакуумирования.

По функциональной направленности все способы внепечной обработки стали классифицируют на 4 основные группы: методы перемешивания с усреднением температуры и химического состава расплава; методы введения порошкообразных реагентов, раскислителей и микролегирующих элементов; вакуумная обработка; методы комплексной обработки с подогревом в установках ковш-печь. Последний метод получил наибольшее распространение. В России обработку стали этим методом проводят в агрегате комплексной обработки стали (АКОС), который позволяет вести доводку жидкой стали в ковше перед разливкой.

Общая схема футеровки сталеразливочного ковша агрегата ковш-печь показана на рис. 6.29. Для футеровки ковша применяют огнеупорные изделия и неформованные массы на основе Al_2O_3, $MgCr_2O_4$, систем MgO–C, MgO–Al_2O_3–C, $MgAl_2O_4$–C, MgO–$MgAl_2O_4$–C и др. Эти виды огнеупоров обеспечивают стойкость ковша до 40–70 плавок. Футерование ковшей агрегата ковш-печь выполняют с использованием огнеупорных изделий различных прочности и толщины или в рабочем слое наливной из тиксотропных масс, что позволяет ремонтировать футеровку путем ее многократной доливки. Критерием стойкости монолитной футеровки является ее минимально допустимая толщина, которая обычно составляет 70–80 мм. Начальная толщина футеровки 140–150 мм; увеличение ее уменьшает вместимость ковша. Наиболее изнашиваемой частью футеровки ковша является зона шлакового пояса, что обусловлено присутствием активных шлаков с высоким содержанием CaO и CaF_2, применением дугового подогрева металла

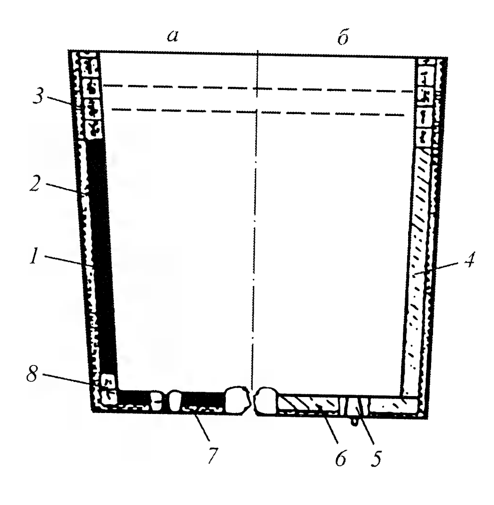


Рис. 6.29. Общая схема футеровки сталеразливочного ковша агрегата ковш-печь:

а – футеровка из штучных огнеупоров; *б* – наливная футеровка стен и дна ковша; *1* – теплоизоляционный слой; *2* – футеровка стен ковша из штучных огнеупоров (периклазографитовых или магнезитосмолодоломитовых); *3* – шлаковый пояс; *4* – наливная футеровка стен ковша; 5 – продувочный узел; *6* – дно ковша наливное; *7* – дно ковша из штучных огнеупоров; *8* – стакан сталевыпускного отверстия

в ковше, длительным контактом шлака с огнеупором и термоциклическим характером процесса. Для равномерного износа футеровки ковша АКОС ее выполняют дифференцированной как по толщине, так и по видам используемых огнеупоров. Для повышения стойкости футеровки шлакового пояса в кладке стен в этой зоне применяют периклазоуглеродистые изделия.

В дне ковша имеются от 2 до 4 отверстий для установки продувочных устройств и выпуска стали, поэтому стойкость футеровки дна ковша ниже, чем футеровки стен. Стены ковшей разрушаются вследствие растрескивания, химической эрозии и окислении углерода, а в дне преобладает структурное растрескивание. Температура жидкого металла в ковше с периклазоуглеродистой футеровкой снижается со скоростью 1,09 °С/мин. Для снижения теплопотерь уменьшают толщину арматурного слоя и добавляют слой теплоизоляционного материала между арматурным слоем и металлическим кожухом ковша путем закладки волокнистого материала толщиной 12 мм. Стойкость огнеупоров в футеровке стен составляет 30–90, шлакового пояса и дна – 30–50 плавок.

Крышка ковша позволяет поддерживать на высоком уровне температуру футеровки и уменьшать потери тепла металлом за счет излучения. Футеровку крышек выполняют из легковесных огнеупорных материалов (легковесных бетонов, шамотно-волокнистых плит, волокнистых материалов и др.). Обод крышки ковша изготавливают из прочного бетона. Срок эксплуатации крышки из обычного бетона составляет 3–4 мес.

Огнеупоры, предназначенные для футеровки агрегатов вакуумирования стали, должны быть устойчивыми к испарению в вакууме, иметь постоянный объем при температурах службы, обладать высокой термостойкостью к химическому и эрозионному воздействиям расплавленных металлов, шлака и углеродосодержащих газов, образующихся при раскислении. По скорости испарения устойчивость промышленных огнеупоров при высоких (до 1700 °С) температурах в вакууме (0,678 Па) уменьшается в следующем ряду: огнеупоры на основе диоксида циркония, стабилизированного CaO; корундовые (99 % Al_2O_3); доломитовые на основе материалов повышенной чистоты; корундовые на муллитовой связке (90 % Al_2O_3); электроплавленые корундовые (90 % Al_2O_3); периклазохромитовые и периклазовые.

Поскольку жидкая сталь содержит углерод, то в вакууме происходит восстановление оксидов из футеровки $MeO_{огн}$ углеродом по реакции $MeO_{огн} + C = Me + CO_г$, где *Me* – металл, содержащийся в огнеупорной футеровке. Оксиды магния, кремния, хрома начинают восстанавли-

ваться при давлении ниже 13 Па при температуре вакуумной обработки стали. Поэтому огнеупоры, содержащие в свободном состоянии эти оксиды, особенно оксиды кремния и хрома, в футеровке вакуумных агрегатов не применяют. Обычно SiO_2 связывают в муллит, а Cr_2O_3 – в магнезиальнохромистую шпинель.

Наибольшее развитие получили установки порционного и циркуляционного вакуумирования, вакуумирования в ковше и струе (рис. 6.30). Для их футеровки применяют периклазосодержащие огнеупорные изделия на основе плавленых материалов повышенной чистоты: периклазохромитовые ПХВП на основе плавленого периклазохромита; периклазохромитовые ПХВ на основе спеченного периклазового порошка и хромитовой руды; периклазошпинельные ПШПВ на основе плавленой магнезиальноглиноземистой шпинели и спеченного периклазового порошка; периклазошпинельные ПШСВ на основе спеченных магнезиальноглиноземистой шпинели и периклазового порошка; периклазошпинелидные ПШВ. Свойства изделий приведены в табл. 6.16.

Таблица 6.16. **Свойства периклазосодержащих огнеупоров на основе плавленых материалов повышенной чистоты**

Показатели	ПХВП	ПШПВ	ПШСВ	ПШВ	ПХВ
Предел прочности при сжатии, МПа	35–70	37	29	54	36
Открытая пористость, %	10–15	14,7	16,5	11,8	14,6
Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1640–1750	1660	1630	1610	1570
Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены	3–12	8	7	7	11
Газопроницаемость, мкм²	1,2–1,3	3,9	0,6	1,85	0,6
Дополнительная усадка при 1650 °С, %	<0,2	0,2	0,1	0,3	0,2
Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре, °С:					
600	5,6	4,6	4,6	4,8	5,7
800	5,5	4,2	4,3	4,3	5,1
1000	5,1	3,8	3,9	3,8	4,6

Наибольшему износу подвержены огнеупоры, контактирующие с расплавом металла и в особенности со шлаком, всасывающего патрубка, зоны сливного отверстия, дна и стен. Рабочий слой футеровки

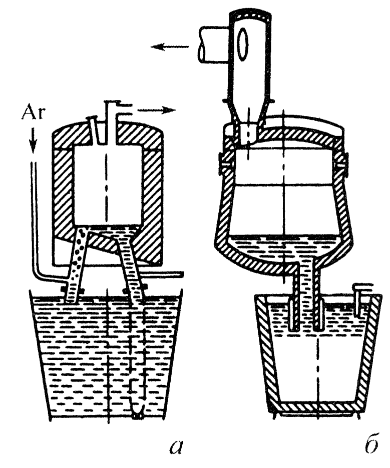


Рис. 6.30. Вакуумирование из открытого ковша:

а – циркуляционное; *б* – порционное

полностью или частично пропитывается шлаком и продуктами взаимодействия шлака с огнеупором. При воздействии шлаков низкой основности образуются легкоплавкие ортосиликаты кальция и магния – монтичеллит $CaMgSiO_4$ и мервинит $CaMgSi_2O_6$, при высокой основности в рабочем слое футеровки образуется $2CaO{\cdot}SiO_2$, переход которого в условиях циклического колебания температур из α- в γ-форму, сопровождающийся увеличением объема до 12 %, приводит к глубоким сколам футеровки («взрывной» характер износа). Для устранения такого разрушения в огнеупор вводят стабилизаторы инверсии двухкальциевого силиката: B_2O_3 и P_2O_5. Верхняя часть вакууматоров (свод, крышка, трубы для введения легирующих добавок) не подвергаются агрессивным воздействиям металла и шлака, но испытывают резкие смены температуры, поэтому ее футеруют термостойкими периклазохромитовыми огнеупорами. Стойкость футеровки средней части вакуум-камеры составляет от 650 до 3909, нижней – от 370 до 815, погружных патрубков – от 140 до 230 плавок.

Условия службы огнеупоров в установках ковш-печь при осуществлении внепечного рафинирования и вакуумирования стали типа ковш-печь более жесткие вследствие длительного процесса обработки (5 ч), значительной циркуляции металла, вакуумирования и продувки металла газами. Расход огнеупоров составляет 10–15 кг/т стали, в то время как в установках порционного и циркуляционного типов он составляет 0,6–0,8 кг/т стали.

Наряду с изделиями для футеровки агрегатов внепечного вакуумирования стали применяют набивные массы. В качестве заполнителей используют спеченный и плавленый периклаз, плавленый периклазохромит крупностью менее 3 мм, в качестве связующего – смесь сернокислого магния с бихроматом калия. Монолитную футеровку вакуумных установок выполняют при влажности массы 4–5 % методом пневмотрамбования и при влажности 5–8 % вибролитьем. Массы применяют также для уплотнения участков дно–стена при выполнении промежуточных ремонтов. Корундовые набивные массы готовят на основе

белого электрокорунда (98,7 % Al_2O_3) фракции мельче 7 мм и высокоглиноземистого цемента (73,27 % Al_2O_3 и 23,5 % CaO).

Длительность эксплуатации футеровки вакууматоров зависит от качества кладки, что требует предварительной стендовой сборки и подгонки изделий таким образом, чтобы толщина шва была не более 1 мм.

6.3.5. Огнеупоры для продувки стали инертными газами

При продувке стали инертным газом в ковше создаются принудительное перемешивание жидкого металла, выравнивающее температуру металла в объеме ковша, и распределение компонентов расплава. Продувка ускоряет процесс удаления из металла растворенных газов: водорода, азота, кислорода. Пузырьки инертного газа, проходя через толщу металла, дополнительно поглощают водород и азот, тем самым дегазируют жидкую сталь и очищают ее от неметаллических включений.

При вдувании газа в жидкую сталь через пробку в зависимости от расхода и скорости газа формируются две разновидности потока: пузырьковый или струйный. Пузырьковый поток образуется при малом расходе газа и особенностью такого режима является образование мелких пузырей перед фурменным отверстием. При увеличении расхода газа наступает переходный этап формирования пузырьков, а затем газовый поток трансформируется в струю трубчатой формы. При пузырьковом течении газа эрозия материала пробки незначительна; ее называют статической эрозией (рис. 6.31, *а*). В области струйного течения (рис. 6.31, *б*), когда сильно вытянутый пузырек разрывается и вновь стремится приобрести сферическую форму, на продувочную пробку в этот момент действует ударная волна, которая создает «обратный удар». Ударная волна достигает поверхности продувочной пробки и служит причиной ее разрушения.

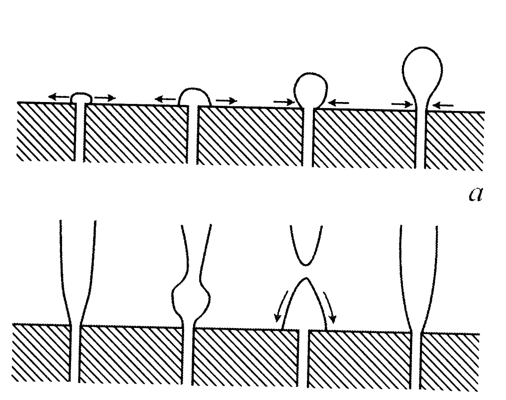


Рис. 6.31. Эрозия продувочной пробки при проникновении газа в жидкую сталь:

а – пузырьковая область – малая эрозия (отделение пузырьков); *б* – струйная область – сильная эрозия (обратный удар)

Пористость пробки или блока, в который вставляется пробка, должна быть равномерной, а сами изделия – иметь высокую термостойкость, коррозионную устойчивость и не пропускать жидкую сталь. Пористые пробки изготовляют в основном из высокоглиноземистого огнеупорного материала (95–99 % Al_2O_3) и основных огнеупоров. В процессе разливки жидкий шлак попадает в поры пробки, а затем после разливки его удаляют продувкой. Максимальная стойкость пробки составляет 8 плавок. Для устранения затекания металла в продувочную фурму уменьшают ширину щели с 0,20 до 0,125 мм и после выпуска металла продувают фурму газом (аргон, природный газ). В результате число и степень закупоривания каналов уменьшаются, а стойкость фурм возрастает с 10–12 до 18–20 плавок, при этом доля нормально функционирующих фурм в течение всей кампании увеличивается с 80 до 96 %.

Продувочные пробки бывают пористые, изготовленные из материала, образующего высокую пористость; с круглыми каналами, соединенными между собой или независимыми; с щелевыми каналами, расположенными по простой или сложной схеме. Последние два типа относятся к пробкам с направленными каналами. В этом случае пробка пронизана тонкими сквозными каналами диаметром 1,0–1,5 мм. Увеличение диаметра каналов приводит к заметалливанию каналов, после чего прекращается подача газа (рис. 6.32).

Число газопроницаемых продувочных устройств определяется геометрическими параметрами тепловых агрегатов (конвертера, ковша-печи, электросталеплавильной печи и т. д.). Типы продувочных огнеупорных вставок для вдувания газов через днище конвертера показаны на рис. 6.33. Продувочные узлы с направленной пористостью отличаются большей гибкостью в работе. С введением продувки через днище стойкость футеровки конвертеров снижается почти в 2 раза, поэтому продувочные узлы и футеровку конвертера изготавливают из высокочистых периклазовых материалов.

В России применяют одно- и многоканальные продувочные элементы (фурмы) с направленной пористостью. Диаметр трубки в одноканальной фурме 5–8, в многоканальной не более 2 мм. Длина фурм достигает 920 мм, сечение 150·125 мм² с числом каналов от 1 до 50. В дуговых печах наиболее распространена донная продувка типов TSL и VVS. Обе системы обеспечивают подвод газа с помощью труб к подине, а сама подина при этом изготавливается из газопроницаемого материала, обеспечивающего прохождение газа в течение длительного

Пористая пробка	Однокомпонентные пробки			Многокомпонентные пробки	
	Щелевая	Лабиринтная	Звездочная	Сегментная	Гибридная
Хаотичная пористая структура	Структура с направленной пористостью			Структура с хаотичными и направленными порами	
Высокая пористость	Отдельные прорези (щели)	Поперечно связанные каналы	Непрерывная прорезь	Высокая пористость	
Прессованные	Литые			Прессованные и литые	

Рис. 6.32. Типы продувочных пробок

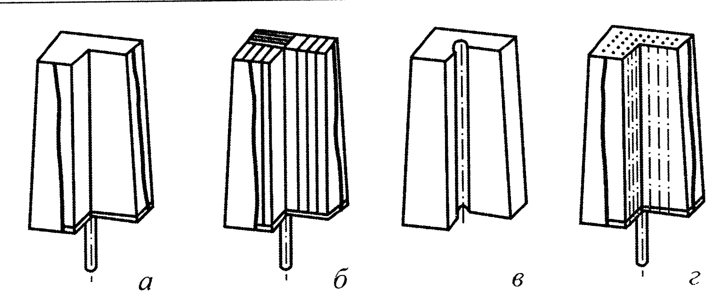


Рис. 6.33. Типы огнеупорных вставок для вдувания нейтральных газов через днище конвертера:

а – конвертерная в металлической кассете; *б* – пластинчатая в металлической кассете; *в* – одноканальная; *г* – с направленной пористостью

времени. Для подвода газа применяют продувочные фурмы, аналогичные по конструкции тем, что применяют в конвертерах. Фурмы изготовляют из плавленого MgO и графита (15 %) с антиоксидантом на связке из синтетической смолы.

При внепечной обработке стали в установках ковш-печь и в ковшах к продувочным фурмам подводят на разных этапах обработки различные по объему газы. Схема установки продувочной фурмы, расположенной на дне ковша, показана на рис. 6.34.

В АКОС хорошо работают продувочные фурмы с направленными щелевыми каналами типа «звезда» с шириной канала 0,125 мм, содержащими 90–97 Al_2O_3, менее 8 % MgO, 2,00–2,24 % CaO. Предел прочности при сжатии фурм не менее 50 МПа, кажущаяся плотность 2,94–3,00 г/см^3; пропускная способность при давлении 0,1 МПа не менее 250 л/мин. В основном продувочные фурмы и блоки для удобства монтажа в ковше изготавливают из низкоцементных тиксотропных огнеупорных бетонов. Показатели работы блоков донной продувки различных типов приведены в табл. 6.17.

При подаче газа сверху применяют навесную пористую проду-

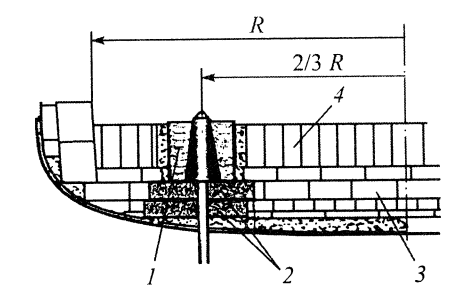


Рис. 6.34. Схема установки продувочной фурмы:

1 – фурма с гнездовым блоком; *2* – плиты безопасности; *3* – контрольная футеровка дна ковша; *4* – рабочая футеровка

Таблица 6.17. Показатели работоспособности блоков донной продувки различных типов

Фурма	Фирма	Рабочая высота, мм	Ширина канала, мм	Стойкость блоков	
				Число плавок	Срок службы, мин
Пористая	А	360	–	9,0	570
Лабиринтная	Б	420	0,3–0,5*	12,7	750
Сегментная	В	362	0,200	7,0	416
Шлицевая	Г	440	0,200	10,0	660
	А	450	0,200	8,0	380
	Д	480	0,125	8,0	402
	Е	450	0,125	18,8	922
Канальная	А	466	0,125	16,6	900
типа «звезда»	А	466	0,175	17,5	915

* Указан диаметр, м.

вочную фурму, погружаемую в ковш с расплавленным металлом. Подачу газа регулируют, изменяя давление. Основу фурмы составляет металлический каркас в виде трубы, который футеруют либо изделиями (стопорные трубки), либо заливают монолитным бетоном. Длина фурм зависит от геометрии ковша и достигает, например для 375-т сталеплавильного ковша, 6 м. Глубина погружения при этом более 4,5 м, расход газа (аргона) 40–70 $м^3$/ч при длительности продувки от 10 до 40 мин. Разность ТКЛР является основной причиной появления внутренних напряжений, вызывающих разрушение продувочной фурмы. Большое число стыков при монтаже фурмы стопорными трубками вызывает проникновение металла в зазор, и как следствие, – ее обрыв.

Монолитная футеровка погружных продувочных фурм обладает более высокой устойчивостью к воздействию металла и шлака. Основная причина выхода из строя монолитной фурмы – растрескивание бетона в результате термоударов и напряжений, возникающих в бетоне при длительном прогреве фурмы. Для повышения прочности и термостойкости в состав бетона вводят металлические волокна, коалиновые волокна или их комбинацию. Фурмы изготавливают методом заливки низкоцементного огнеупорного бетона корундового и корундомуллитового составов с содержанием Al_2O_3 72–95 % в металлическую опалубку с последующим уплотнением на вибростенде. Такая фурма имеет открытую пористость 20–24 %, предел прочности при сжатии 40–70 МПа, термостойкость более 15 водяных теплосмен.

Стойкость монолитных погружных фурм при продувке чугуна магнием составляет 150 мин, при продувке стали на агрегате доводки стали 75 мин.

6.4. Служба огнеупоров в агрегатах и установках цветной металлургии

6.4.1. Футеровка печей для производства алюминия

Сырьем для получения алюминия служат бокситы, из которых по способу Байера получают оксид алюминия (глинозем). Металлический алюминий получают электролизом из Al_2O_3. Технический глинозем получают обжигом гидроксида алюминия во вращающейся печи. Вращающаяся печь аналогична печи для обжига цемента или глины. Зону обжига футеруют высокоглиноземистыми изделиями, другие зоны – шамотными. С целью снижения тепловых потерь футеровку высокотемпературной зоны делают двухслойной. Для футеровки зоны обжига применяют основные огнеупоры (шпинельные, периклазошпинельные, периклазовые).

Температура в печи изменяется от 1300–1350 °С в зоне прокаливания до 400–600 °С в зоне подогрева. В процессе эксплуатации происходит химическое взаимодействие SiO_2 шамотных огнеупоров с Al_2O_3, получаемым в печах, с образованием муллита. Содержащиеся в обжигаемом материале щелочи взаимодействуют с шамотной футеровкой и вызывают образование нефелина и легкоплавкого стекла нефелинового состава. Основной причиной разрушения огнеупорной футеровки являются механические нагрузки и большие динамические усилия, особенно в районе бандажей. Износ шамотных огнеупоров происходит сколами поверхностных слоев футеровки, толщина которых достигает до 120 мм.

Металлический алюминий получают электролитическим разложением оксида алюминия, растворенного в расплавленном криолите. Футеровка электродов для получения металлического алюминия предназначена для снижения потерь тепла через стены и под, компенсации деформации кожуха и предохранения угольной футеровки от разрушения. В качестве огнеупорной и теплоизоляционной футеровки на отечественных предприятиях применяют шамотные, пенодиатомитовые и волокнистые материалы. На слой пенодиатомитового и шамотного изделий наносят слой угольной массы (~50 мм), на который устанавливают подовые угольные блоки, в их нижнюю часть вставляют катодные стержни. Схема электролизера показана на рис. 6.35.

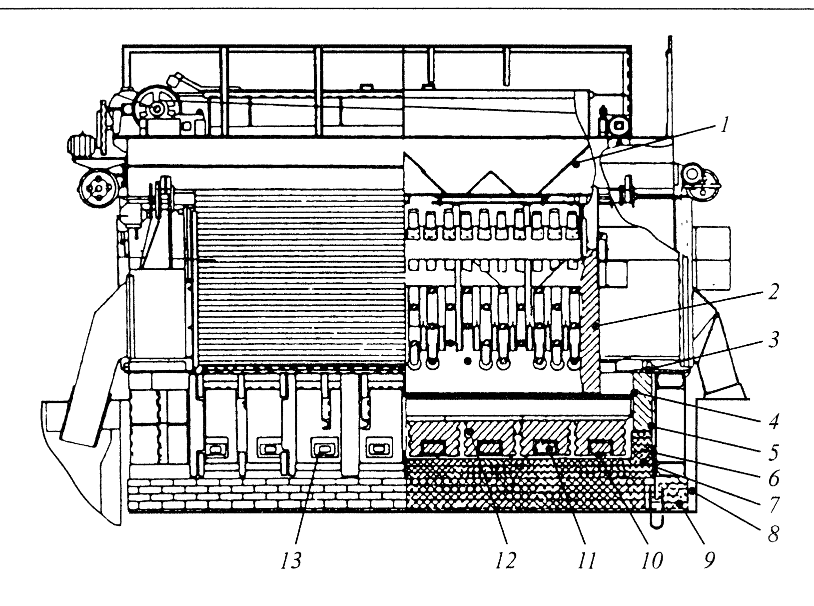


Рис. 6.35. Электролизер БТ (поперечный разрез):

1 – бункера для глинозема; *2* – анод; *3* – бортовой фланцевый лист; 4 – бортовая угольная футеровка; *5* – шамотная засыпка; *6* – бровка; 7 – шамотный кирпич; *8* – катодный кожух; *9* – кирпичная кладка; *10* – угольная «подушка»; *11* – стальные катодные стержни; *12* – угольные подовые блоки; *13* – окна для катодных стержней

Существуют три типа подин электролизера: монолитные; выложенные из обожженных блоков; склеенные полумонолитные. Углеродная футеровка подины выполняет две основные функции: она является ванной для расплавленного металла и служит проводником электрического тока. Бортовая футеровка выполняется из угольных плит (рабочий слой) и теплоизоляционного слоя. Схема ее износа показана на рис. 6.36. Для повышения срока службы углеродистых блоков их пропитывают алюмофосфатами и увеличивают в шихте содержание графита и антрацита.

Температура электролита в процессе электролиза алюминия составляет 940–970 °С. В состав электролита входят, мас. %: MgF_2 3–4; NaCl 2–3, криолит ($3NaF{\cdot}AlF_3$) с отношением NaF/AlF_3, равным 2,5–2,9, – остальное.

В процессе службы угольный, огнеупорный и теплоизоляционный слои футеровки подины и боковых стен подвергаются воздействию

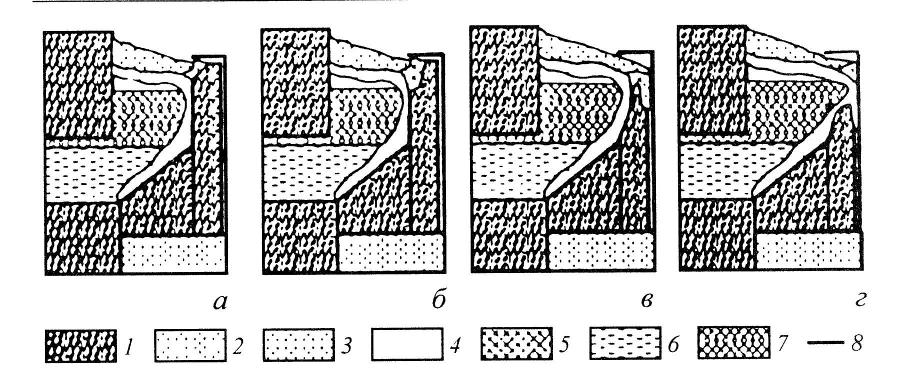


Рис. 6.36. Схема износа бортовой футеровки (*а – г* – стадии разрушения):

1 – углерод; *2* – огнеупоры; *3* – глинозем; *4* – настыль, гарнисаж; *5* – рыхлый электролит, глинозем и зола; *6* – алюминий; *7* – жидкий электролит; *8* – кожух

электролита и расплавленного алюминия. Углеродистые блоки разбухают под влиянием проникновения ионов натрия в пространство между гексагональными решетками атомов углерода. С увеличением концентрации NaF повышаются содержание натрия, растворенного в алюминии, и его концентрация в угольных блоках. Разбухание подины приводит к ее вспучиванию. Кроме того, взаимодействие ионов натрия с шамотной футеровкой приводит к увеличению объема продуктов реакции на 190 % и, как следствие, к возникновению избыточного давления шамотной футеровки на угольные блоки. Механизм взаимодействия шамотных огнеупоров с электролитом описывается уравнениями

$$4Na + 13SiO_2 + 2Al_2O_3 = 4NaAlSi_3O_8 + Si,$$

$$4Na + 5SiO_2 + 2Al_2O_3 = 4NaAlSiO_4 + Si.$$

Образовавшиеся нефелин $NaAlSiO_4$ и альбит $NaAlSi_3O_8$ препятствуют дальнейшему разрушению шамотных огнеупоров ионами натрия. Скорость растворения шамотного огнеупора зависит от характера и типа пор в огнеупоре. Главным фактором разрушения подины является миграция через подовые блоки и швы расплава электролита и алюминия в угольную футеровку, вызывающая возникновение внутренних напряжений в блоке. Электролит увеличивает число трещин и ускоряет деформацию угольной подины. Жидкий алюминий и фто-

рид алюминия электролита реагируют с углеродом блока, образуя карбид алюминия Al_4C_3 с увеличением объема.

Причиной разрушения бортовой футеровки электролизера является окисление верха и нерабочей стороны бортового блока, и этот процесс усиливается при нарушении тепловой изоляции между блоком и кожухом электролизера. Внедрение натрия в углеродистую футеровку приводит к «набуханию», разрыхлению и образованию трещин и микротрещин в бортовой футеровке. Этот процесс зависит от концентрации натрия в расплаве и температуры поверхности углеродистой футеровки.

Дополнительную очистку жидкого алюминия, усреднение состава, получение заданного состава жидкого металла и другие технологические операции осуществляют в отражательных печах для плавки и выдержки алюминиевых сплавов и в миксерах вместимостью соответственно до 30 и 40 т. Схема футеровки отражательной печи показана на рис. 6.37. Футеровка печи служит в различных условиях: подина и стены ниже уровня расплава подвергаются химическому и эрозионному воздействиям металлического расплава, износу при загрузке печи слитками, воздействию термических ударов.

Наибольшему износу подвергается подина печи. Ее разрушение начинается после 300–400 плавок и при дальнейшей эксплуатации происходит интенсивно. Металлический алюминий взаимодействует при высоких температурах с шамотной футеровкой с образованием Al_2O_3 и Si, вследствие чего в подине возникают внутренние напряжения. Наряду с этим происходит интенсивная пропитка жидким алюминием. Пропитанная подина представляет собой монолит, который трудно удаляется при ее демонтаже.

Для повышения стойкости футеровки применяют защитные обмазки следующего состава, мас. %: плавиковый шпат 48–88, огнеупорная глина 3–13, полифосфат натрия 4–18, вода 5–24. В плавильных печах ее целесообразно наносить на шамотную выстилку подины, а также использовать как кладочный раствор в качестве высокотемпературного клея. Свод и стены выше уровня металла подвергаются воздействию высоких температур, брызг и паров металлов. При применении флюсов футеровка подвергается воздействию паров карналлита, криолита, KCl, NaCl и др.

Для футеровки отражательных печей применяют шамотные, высокоглиноземистые и периклазовые огнеупоры. Свод и стены выше уровня металла выкладывают из шамотных огнеупоров, рабочий слой футеровки ванны – высокоглиноземистыми или периклазовыми изделиями; последние чаще применяют при футеровке миксеров выдержки металлов.

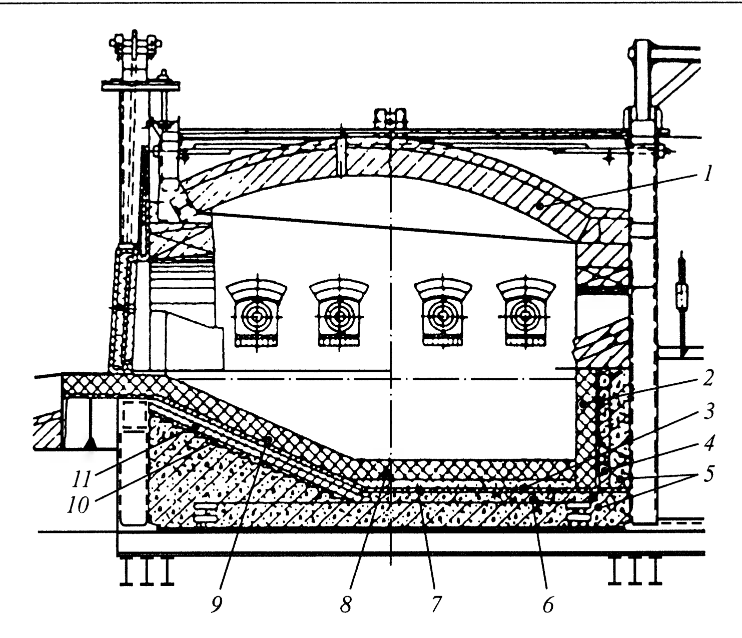


Рис. 6.37. Конструкция футеровки отражательной 40-т печи для алюминиевых сплавов:

1 – шамот ША (свод печи); *2* – периклазовые, корундовые изделия МЛС-62; *3* – теплоизоляционный войлок или асбестовый картон; *4, 6* – шамот ША, динас ДН без раствора; *5* – шамотные легковесные изделия без раствора; *7* – порошок каустического магнезита (засыпка под рабочим слоем); *8* – периклазовые, высокоглиноземистые МЛС-62, корундовые изделия (рабочий слой подины); *9* – периклазовые высокоглиноземистые МЛС-62 изделия (рабочий слой откоса); *10* – набивка из периклазового порошка; *11* – шамот ША, динас ДН на растворе

Основным видом разрушения алюмосиликатных огнеупоров в печах плавки алюминия является химическое взаимодействие алюминия и его сплавов с огнеупором. Жидкий алюминий обладает высокой текучестью и смачиваемостью, что приводит к глубокому проникновению его в поры и трещины. Обладая большой теплоемкостью, он долго не застывает в огнеупорной кладке. Кроме того, высокое сродство к кислороду вызывает восстановление SiO_2, Fe_2O_3 и $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ по реакциям, в результате которых расплавленный алюминий насыщается кремнием:

$$3SiO_2 + 4Al \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si,\quad 3(Al_2O_3{\cdot}2SiO_2) + 4Al \rightarrow 5Al_2O_3 + 3Si,$$

$$3(3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2) + 8Al \rightarrow 13Al_2O_3 + 6Si,\quad Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + Fe.$$

В процессе службы в огнеупорах образуется зональность. Зоны имеют различные физико-керамические свойства. Для повышения стойкости футеровки в состав огнеупорных материалов (бетонов, масс, изделий) вводят специальные добавки ($BaSO_4$, BaO, B_2O_3 и др.), уменьшающие смачивание алюминием и образующие микропористую структуру, что резко снижает степень пропитки огнеупора расплавленным алюминием. О взаимодействии расплавленного алюминия с оксидами судят по величине энтальпии образования оксида (табл. 6.18).

***Таблица 6.18.* Энтальпия образования оксидов, кДж/моль O_2, при различных температурах**

Температура, °С	CaO	MgO	BaO	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	FeO
660	1072	1017	942	921	741	699	410
850	1042	976	900	879	694	670	385
1000	1013	942	871	850	678	641	364

Все оксиды, расположенные левее Al_2O_3, имеют более низкую величину свободной энтальпии образования и не могут быть восстановлены жидким алюминием, в то время как FeO и Fe_2O_3 легко восстанавливаются. С повышением содержания Al_2O_3 в огнеупорах возрастает устойчивость огнеупоров системы Al_2O_3–SiO_2 по отношению к расплавам алюминия.

В литейном производстве для изготовления алюминиевых сплавов, переработки лома, отходов литейных, прокатных и других металлообрабатывающих производств применяют индукционные печи типа ИАТ-6, канальные индукционные печи и др. Для футерования этих печей используют высокоглиноземистые материалы. Так, футеровку печи ИАТ-6 выполняют на основе бетона, состоящего из 55 % высокоглиноземистого шамота (62 % Al_2O_3); 28,8 % тонкомолотого периклазового порошка (>98 % MgO); 1,2 % кремнефтористого натрия и 15 % жидкого стекла плотностью 1,36–1,38 г/см^3. Продолжительность межремонтной кампании такой печи составляет от 3 до 6 мес. В зарубежной практике применяют алюмосиликатные массы на химических и гидравлических связках (PLiRAM 27S и PLiCAST HyMor 2000 Al). Характеристика этих масс приведена в табл. 6.19. Стойкость футеровки из зарубежных масс достигает трех лет.

Для футеровки желобов при разливке алюминия применяют корундошпинельные массы КСВШ и высокоглиноземистые бетонные смеси ВГБСБ-3 (табл. 6.20). Теплопроводность массы КСВШ-1 при 600 °С составляет 1,26, при 800 °С 1,47 и при 1000 °С 1,6 Вт/(м·К), что соответствует теплопроводности среднеплотных муллитовых огнеупоров марки МЛС-62 открытой пористостью 20–24 %.

***Таблица 6.19.* Физико-химические показатели алюмосиликатных масс**

Масса	Содержание, мас. %				Температура применения, °С	Предел прочности при сжатии после обжига при 800 °С, МПа
	Al_2O_3	SiO_2	CaO	BaO		
PLiRAM 27S	70	11	–	9	1420	55
PLiCAST HyMor 2000 Al	43	36	3,8	9	1420	60

***Таблица 6.20.* Физико-химические показатели огнеупорных масс**

Марка массы	Массовая доля, %					Влажность, %	Предел прочности при сжатии*, МПа	Кажущаяся плотность*, г/см^3	Температура применения, °С
	Al_2O_3	MgO	SiO_2	CaO	BaO				
КСВШ-1	70	6–14	–	–	–	0,6	50	2,8	≤1500
ВГБСБ-3	60	–	12	0,1–4,0	5–7	4–5	26	2,55	≤1300

* Указаны после обжига при 800 °С.

Футеровка медеплавильных агрегатов

Для получения меди применяют различные печи и печные агрегаты в зависимости от способов производства и процессов переработки сырья. Переработку медного концентрата осуществляют путем плавки на штейн (пламенные отражательные, шахтные или руднотермические печи) или с использованием способов автогенной плавки во взвешенном состоянии (установка КФП, агрегат КИВЦЭТ или печь Оутокумпу) или плавки в жидкой ванне (печи Ванюкова и Норанда, установка Мицубиси) с последующим процессом переработки расплава в конвертерах (горизонтальных, вертикальных и печах непрерывного конвертирования).

При получении штейна в печь подают шихту, состоящую из сульфидов (Cu_2S, $CuFeS_2$, Cu_5FeS_4, FeS_2, ZnS), оксидов (SiO_2, Fe_2O_3, CuO, Cu_2O, Al_2O_3, CaO) и карбонатов ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $BaCO_3$). Продуктами

плавки являются штейн, содержащий Cu (16–60 %), Fe (30–40 %) и S (23–26 %), и шлаки, состав которых изменяется в следующих пределах, мас. %: FeO 15–55, SiO_2 31–48, CaO 0,3–0,8, Al_2O_3 3–10, ZnO до 8, MgO 1,6–4,0, Cu 0,3–0,8, S 0,5–1,5. Максимальная температура в печах достигает 1600 °С. Печи для получения штейна футеруют периклазовыми, хромитопериклазовыми и периклазохромитовыми огнеупорами. Для теплоизоляции кладки применяют шамотные легковесные изделия.

В пламенных отражательных печах в наиболее сложных условиях работает свод, определяющий продолжительность кампании. Своды толщиной 380–460 мм выполняют из периклазохромитовых и хромитопериклазовых изделий, реже – из динасовых. Система подвески распорно-подвесных сводов такая же, как в сводах мартеновских печей. Кампания распорно-подвесных сводов составляет 2 года и более. Подину печей футеруют из двух слоев – рабочего слоя из периклазохромитового огнеупора, изготовленного на основе плавленого и спеченного периклазохромита, и периклазового огнеупора с содержанием MgO 90–95 % и слоя теплоизоляции.

Наибольший износ футеровки отражательных печей при плавке на штейн происходит в своде и шлаковом поясе стен в районе горелок. После службы в изделиях наблюдается зональное строение. Наиболее четко выделяются три зоны: рабочая, переходная и наименее измененная. При взаимодействии периклаза огнеупора с компонентами шлака образуется монтичеллит, который мигрирует в переходную зону. Диффузия оксидов железа в хромитовые зерна вызывает их «разбухание» и растрескивание и, как следствие, разрыхление структуры огнеупоров. Вследствие различия ТКЛР зон и колебаний температур в огнеупорных изделиях возникают термические напряжения на границах зон и последующее скалывание огнеупора с разрыхленной структурой.

Автогенные пирометаллургические процессы сопровождаются окислением сульфидов по реакции

$$2FeS + 3O_2 + SiO_2 = 2FeO{\cdot}SiO_2 + 2SiO_2 + 1030290 \text{ кДж}.$$

Как правило, процессы обжига, плавления и частичного конвертирования протекают в одном агрегате.

Плавка во взвешенном состоянии является наиболее распространенным процессом, протекающим в печах Ванюкова, кислородно-факельной плавки (КФП) и кислородно-взвешенной циклонно-электротермической плавки (КИВЦЭТ). В шахте этих печей происходит факельное горение сульфидной шихты, и капли расплава падают на поверхность расплава шлака в отстойной камере, в которой происходит разделение расплава на шлак и штейн. Температура в реакционной шахте составляет 1400–1500 °С, в отстойнике 1250–1300 °С.

Для футеровки печей применяют хромитопериклазовые и периклазохромитовые термостойкие изделия, которыми футеруют рабочие зоны стен и свода реакционных камер, отстойников и подин печей. Для теплоизоляции применяют шамотные легковесные изделия, волокнистые, теплоизоляционные и другие материалы. Толщина кладки стен реакционной камеры до 375 мм. Участки футеровки (нижняя часть шахты, шлаковая зона отстойника), подвергающиеся наибольшему разрушению, выполняют периклазохромитовыми изделиями с прямой связью или электроплавлеными и литыми изделиями, а при кладке в футеровку устанавливают медные водоохлаждаемые кессоны. Износ футеровки в этих зонах составляет до 3–4 мм/сут. Применение кессонов в футеровке стен и сводов сокращает скорость износа более чем в 2 раза. Схема футеровки промышленной печи КФП в области расплава показана на рис. 6.38. Футеровку рабочего слоя печи выполняют из хромитопериклазовых термостойких изделий ХПТ, специально разработанных для печей цветной металлургии. Толщина торцевых и боковых стен из огнеупоров ХПТ составляет соответственно 920 и 810 мм.



Рис. 6.38. Общий вид огнеупорной кладки в области расплава промышленной печи КФП:

1 – футеровка подины; *2* – стальной кожух; *3* – футеровка стен; *4* – стальные конструкции (каркас) печей; *5* – закладные медные элементы (кессоны); *6* – уровень ванны расплава

Плавка в жидкой ванне (печи Ванюкова) является наиболее интенсивным процессом в пирометаллургии меди. Схема печи Ванюкова показана на рис. 6.39. В процессе плавки в печи формируется шлак, содержащий, мас. %: SiO_2 30–32, CuO 1–4, FeO 50–55, Al_2O_3 3–5, MgO 1–2. Температура в зоне окисления сульфидов достигает 1500–1600 °C. При эксплуатации печи особое внимание уделяют теплоизоляции подины, общая толщина которой достигает около 1100 мм, в том числе рабочий слой толщиной 460 мм выложен из хромитопериклазового огнеупора. Кладка боковых и торцевых стен горна выполнена периклазошпинелидными огнеупорами или марки ХПТ. Шахта печи полностью кессонирована. Поверхность кессонов защищают хромитопериклазовой обмазкой толщиной до 80 мм.

В условиях работы в печи при плавке в жидкой ванне наибольшую стойкость показали изделия марки ПХПП (периклазохромитовые на основе плавленого периклазохромита) и ХПТП (хромитопериклазовые термостойкие), стойкость которых примерно в 2 раза больше, чем обычных изделий марки ХП. После службы в изделиях наблюдается

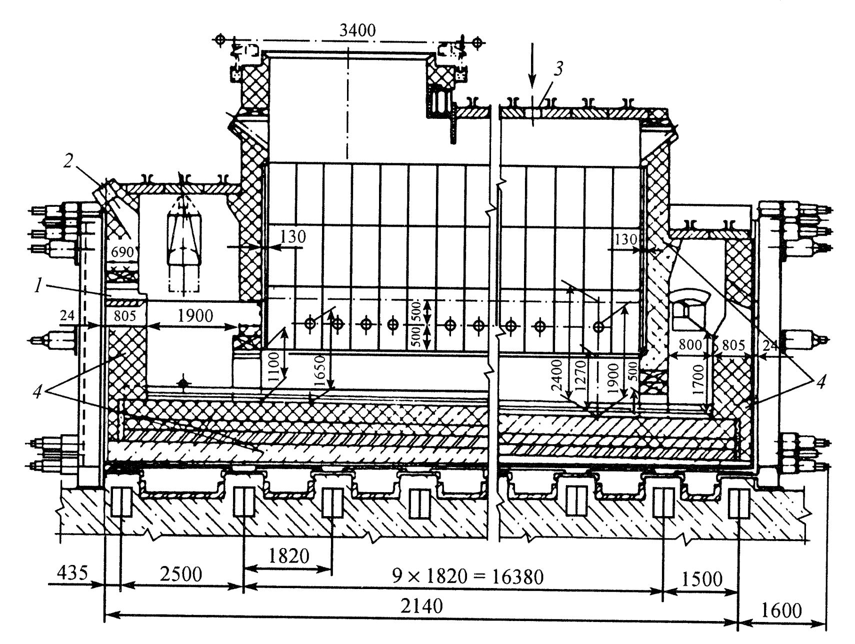


Рис. 6.39. Печь для плавки в жидкой ванне (ПВ-40):

1 – сифоны для выпуска шлака и белого матта; *2* – окно для установки горелки; *3* – отверстие для загрузки шихты; *4* – футеровка печи

зональное строение. В рабочей зоне изделий содержание силикатов, представленных форстеритом, фаялитом и стекловидной фазой, достигает 30–50 %. Силикатная фаза проникает в глубь огнеупора, разрушает агрегаты периклаза на отдельные зерна или мелкие скопления, уносимые затем потоком шлака или штейна.

Переработку штейна на черновую медь ведут в конвертерах. Процесс конвертирования делят на два периода: окисление сульфидов железа и перевод их в шлак с получением белого матта, содержащего Cu_2S, а затем окисление Cu_2S с получением меди. Температура расплава в первом периоде составляет 1300–1400 °C (в области продувочных фурм 1700 °C), во втором 1150–1300 °C. В конвертере формируется шлак следующего состава, мас. %: SiO_2 21–25, Fe_2O_3 65–70, CuO 0,5–1,6, Al_2O_3 1–5, MgO 0,5–1,0, Cu 1,2–2,8, ZnO 1,2–1,4. Для футеровки конвертеров применяют различные виды хромитопериклазовых, периклазохромитовых и периклазошпинелидных огнеупоров. Конструкции кладки отличаются большим разнообразием и определяются размерами конвертеров, составом штейнов, технологией конвертирования, стоимостью огнеупоров.

Наибольшему износу подвержена фурменная зона, для футеровки которой применяют хромитопериклазовые термостойкие изделия повышенной плотности марок ХПТУ и ХПТС, специальные марки периклазошпинелидных изделий ПХКЦП, ПХКЦУ и ПХКЦС, а также периклазовые огнеупоры на шпинельной связке, содержащие 88 % MgO и 4–6 % Al_2O_3. Кладку фурменной зоны выполняют радиальной с использованием большемерных изделий или горизонтальной. Остальные элементы конвертера футеруют хромитопериклазовыми изделиями типа ХП. Кладку конвертера ведут в два оката общей толщиной 460 мм. Футеровка фурменного пояса конвертера показана на рис. 6.40. Для повышения стойкости изделий в фурменном поясе конвертера применяют периклазохромитовые изделия, изготовленные из плавленых материалов. Состав изделий: 30 % плавленого периклазохромита фракции 3–1 мм и 30 % мельче 1 мм, 10 % хромита фракции 2–0,5 мм, 30 % плавленого тонкомолотого периклаза. Применение обогащенного сырья и плавленых материалов повышает стойкость футеровки фурменного пояса конвертеров на 30–40 % по сравнению с футеровкой из обычных огнеупоров ПХС.

Продолжительность кампании медеплавильных конвертеров колеблется от 30–40 до 80–120 сут, а скорость износа футеровки фурменного пояса составляет 1,5–1,7 мм/плавку, или 4,8–5,2 мм/сут. Удельный расход огнеупоров конвертера составляет от 10 до 20 кг/т черновой меди. Для увеличения стойкости футеровки ее защищают путем наращи-

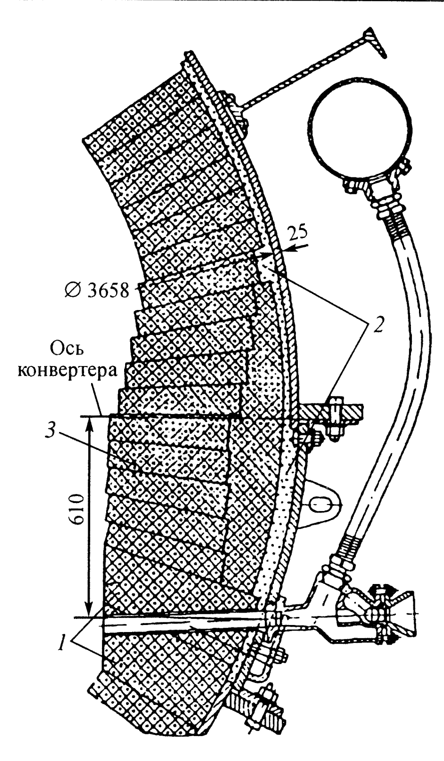


Рис. 6.40. Футеровка фурменного пояса медеплавильного конвертера:

1 – фурменные изделия с канавкой; *2* – набивка; *3* – футеровка надфурменной зоны

вания магнетитового ($FeO \cdot Fe_2O_3$) или герцинитового ($FeO \cdot Al_2O_3$) гарнисажа. Применяют кессонирование фурменного пояса, при котором рабочую поверхность защищают слоем стойкого гарнисажа. Огнеупорная футеровка в конвертерах подвергается химическим воздействиям (взаимодействие со шлаком, штейном и медью), термическим (резкие термические удары при остановке дутья и сливе металла), а также механическим (истирание барботируемым расплавом, удары шихт при загрузке). При службе огнеупоров в них мигрируют оксиды железа, кремния, меди и другие, которые концентрируются в рабочей и переходной зонах. Неоднородность химического состава в огнеупорах вызывает образование в процессе службы трещин, по которым расплав глубоко мигрирует в футеровку конвертера. Глубокое проникновение меди и ее соединений в глубь огнеупора разделяет отдельные зерна периклаза и хромшпинелида, вызывая разрыхление и ослабление структуры изделий.

Хромитопериклазовые и периклазохромитовые огнеупоры применяют для футеровки рабочих зон отражательных и рафинированных печей для очистки черновой меди и подготовки ее к электролитическому рафинированию. В производстве никеля, цинка, свинца и других цветных металлов применяют огнеупорные материалы и изделия, аналогичные применяемым в медеплавильном производстве.

В производстве магния огнеупоры применяют в печах обезвоживания карналлита и бишофита, в электролизерах и ретортах получения и рафинирования магния. Процесс обезвоживания карналлита $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ осуществляют последовательно в печах кипя-

щего слоя или во вращающихся, а затем в хлораторах. Печи футеруют шамотными изделиями, а для теплоизоляции кладки применяют диатомитовую крошку. Температура в печах составляет 480–520 °С. Электролитический магний получают электролизом расплавленной смеси хлоридов магния, калия, натрия и кальция при 680–720 °С. Электролиз магния проводят в электролизерах диафрагменного типа (рис. 6.41). Для футеровки электролизера применяют шамотные, высокоглиноземистые (муллитовые) огнеупоры и бетоны. Замена кладки из штучных огнеупоров на бетонные блоки уменьшает число швов и тем самым повышает стойкость футеровки. Расплавленный электролит глубоко проникает через швы в слои между рядами кладки и вызывает «вспучивание ванны» (особенно подины), вследствие чего расстояние между футеровкой подины и электродами уменьшается

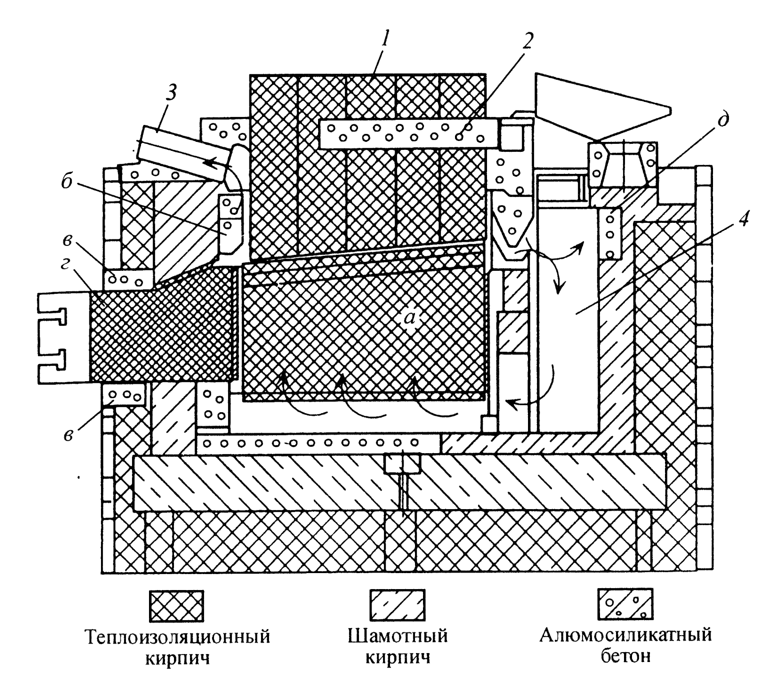


Рис. 6.41. Поперечный разрез электролизера:

а – элемент переточного канала; *б* – футеровка задней стенки; *в* – электроизоляция катодов; *г* – анодное перекрытие; *д* – защита передней стенки; *1* – графитовый анод; *2* – стальной катод; *3* – пространство для сбора хлора; *4* – зона сбора магния

и тем самым затрудняется удаление шлака. Пропитка футеровки электролитом повышает ее теплопроводность и снижает температуру расплава. Вымывание из швов кладочного мертеля приводит к засорению металла неметаллическими включениями.

Процесс рафинирования магния проводят в плавильно-литейных печах непрерывного действия при 680–720 °С. Для футеровки применяют шамотные изделия, а рабочий слой камер и перегородки выкладывают периклазовыми огнеупорами.

Стойкость огнеупоров в печах производства металлического магния определяется в первую очередь их химическим составом, прочностью и пористостью. Кроме высокоагрессивного расплава огнеупоры подвергаются воздействию газообразного хлора. По убывающей активности взаимодействия хлора с оксидами последние располагаются в следующем ряду: $Fe_2O_3 > Cr_2O_3 > MgO > CaO > TiO_2 > Al_2O_3 > SiO_2$.

6.5. Эффективность применения теплоизоляционных материалов

Огнеупорные и теплоизоляционные материалы выполняют главную задачу в промышленной теплоэнергетике: сохранение тепла и поддержание температуры на требуемом технологическом уровне.

Общая пористость теплоизоляционных материалов обычно составляет не менее 45 %. Высокая пористость наряду с низкой теплопроводностью обусловливает также и низкую механическую прочность, высокую газопроницаемость и незначительную коррозионную стойкость. Теплопроводность зависит не только от общей пористости материала, но и от размера пор, формы пор, характера структуры (распределения пор) и минерального состава.

Для практического использования любого огнеупорного материала в качестве теплоизолятора важны 2 основные характеристики: температура длительного применения и аккумулирующая способность. С помощью теплоизоляционных материалов можно снизить массу футеровки печей в 9–12 раз, а количество теплоты, отнимаемой кладкой (аккумуляцию тепла кладки), в 10–11 раз. Толщина стенки из одного легковесного изделия заменяет кладку толщиной 3,5 изделий нормальных размеров; потери тепла на аккумуляцию при этом снижаются в 10 раз.

Применение огнеупорных легковесных изделий позволяет экономить время на разогреве и охлаждении печей в 5 раз. Общее сокращение расхода топлива при применении легковесных изделий составляет в печах непрерывного действия 10–15 %, в печах периодического действия 45 %. Футеровка печей такими изделиями в 5–10 раз сокращает капитальные вложения на строительство печей (по данным США). Известно, что 1 т шамотных легковесных огнеупоров марки ШЛ-1,3 по теплоизолирующей способности эквивалентна 3 т аналогичных по составу плотных огнеупоров. Снижение расхода топливно-энергетических ресурсов на 1 % обходится в 2–3 раза дешевле, чем добыча эквивалентного количества топлива.

В процессе длительной службы в условиях примерно постоянных температур теплопроводность огнеупоров повышается на 10–15 %, а в условиях переменных температур – понижается вследствие образования дополнительных микротрещин в структуре огнеупора. Теплоизоляционные материалы не только экономят энергетические ресурсы, но и во многих случаях способствуют интенсификации технологических процессов, улучшению экологии, упрощению конструктивных решений новых футеровок.

Предельная температура применения теплоизоляционных материалов определяется не огнеупорностью или температурами плавления и разрушения связки, а процессами усадки материала при высоких температурах и длительностью эксплуатации.

Особенно эффективным является применение огнеупорных теплоизоляционных материалов для футеровки стен печей в области высоких температур, так как оно дает возможность сократить длительность разогрева печей и уменьшить толщину футеровки. Эффективность применения теплоизоляционных огнеупоров растет с уменьшением рабочего пространства теплового агрегата, с укорочением рабочего цикла, с улучшением теплоизоляционных свойств материалов. По данным многих исследователей, КПД промышленных тепловых агрегатов весьма низок; КПД мартеновских печей составляет 15–25 %, вагранок 25–40 %, нагревательных печей для слитков 25–45 %, ковочных печей 10–20 %, отражательных и закалочных печей 10–20 %, керамических печей 20–40 %.

Важнейшими статьями расхода тепла в промышленных печах являются потери тепла с уходящими газами, на аккумуляцию тепла футеровкой, на излучение тепла футеровкой. Потери тепла на аккумуляцию и излучение кладкой промышленных печей колеблются от 50 до 90 % в зависимости от конструкции печей. Эти потери могут быть сокращены двумя основными способами: уменьшением объема кладки стен и дверей печи или уменьшением теплоемкости или теплопроводности материала стен. Оба способа тесно взаимосвязаны, так как при высоких температурах уменьшение объема футеровки может быть произведено лишь при наличии малотеплопроводного материала с низкой аккумулирующей способностью.

Эффективность применения теплоизоляции иллюстрирует рис. 6.42 применительно к кладке дуговой печи, футерованной огнеупорами, свойства которых приведены в табл. 6.21, а сравнительные теплотехнические параметры различных конструкций футеровок – в табл. 6.22.

Таблица 6.21. Основные свойства огнеупорных изделий для кладки дуговой печи

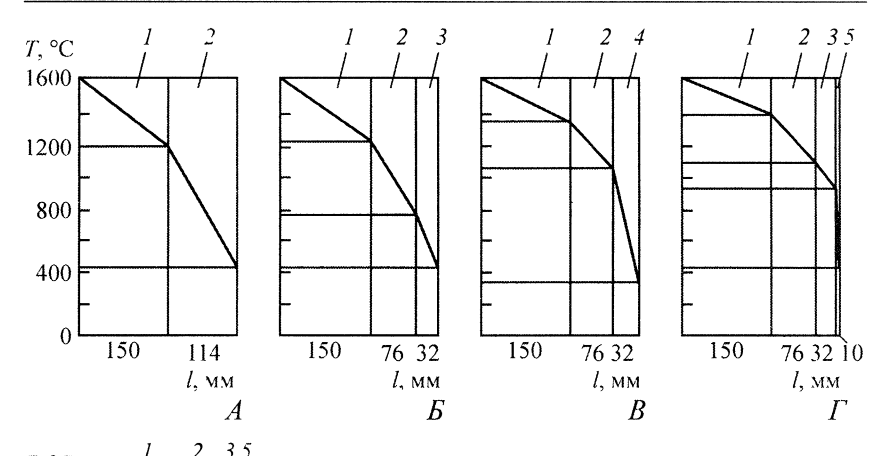
Показатели	Волокнистые	Легковесные	Шамотные	Периклазохромитовые	Периклазоуглеродистые
Кажущаяся плотность, г/см³	0,15	1,0	2,15	3,27	3,0
Открытая пористость, %	–	60	15	<18	<7
Теплопроводность, Вт/(м·K) при температуре, °С:					
600	0,09*[1]	0,36	1,2*[1]	2,2	7
1200	0,15*[2]	0,42*[3]	1,4*[1]	2,2	8

*[1] При 400 °С.
*[2] При 800 °С.
*[3] При 1000 °С.

Таблица 6.22. Сравнительные данные различных конструкций футеровок при температуре рабочей поверхности кладки 1600 °С

Показатели	Тип футеровки (см. рис. 6.42)				
	А	Б	В	Г	Д
Масса 1м² кладки, кг	823	811	791	768,2	731,2
Температура наружной поверхности кладки, °С	420	410	360	300	250
Тепловые потери через кладку, Вт/м² (%)	14800 (100)	3600 (92)	8600 (58)	7800 (53)	5800 (39)

При снижении массы футеровки примерно на 11 % потери тепла снижаются с 14800 до 5800 Вт/м², т. е. на 61 %. Наибольшее тепловое напряжение испытывают периклазоуглеродистые и периклазохромитовые огнеупоры, градиенты температур для которых по толщине кладки приведены в табл. 6.23.



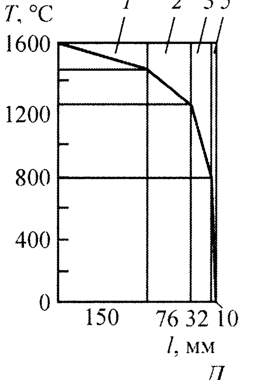


Рис. 6.42. Распределение температуры *T* в футеровке различной конструкции *(А–Д)* при одинаковой температуре внутренней поверхности (*l* – толщина кладки):

1 – периклазоуглеродистые изделия; 2 – периклазохромитовые; *3* – шамотные; *4* – легковесные; *5* – волокнистый базальтовый материал

Таблица 6.23. Градиенты температур в кладке для периклазоуглеродистых (ПУ) и периклазохромитовых (ПХ) огнеупоров

Показатели	Вариант кладки			
	А		Д	
	ПУ	ПХ	ПУ	ПХ
Перепад температур по толщине кладки, °С	400	800	160	200
Градиент температур, °С/см	26	79	11	27

В наиболее сложных условиях находятся периклазохромитовые огнеупоры в футеровке, не имеющей теплоизоляции (см. рис. 6.42,

вариант *А*). Средний разрушающий градиент температур для изделий ПХ составляет 315 °С. Следовательно, периклазохромитовая футеровка по варианту *А* испытывает перепад температур, превышающий допустимый почти в 3 раза, в то время как в варианте *Д* он не превышает нормативных требований. Таким образом, теплоизоляция, кроме сокращения потерь тепла, устраняет термическое разрушение огнеупора, сохраняет кладку и тем самым увеличивает срок эксплуатации печи.

При частых остановках тепловых агрегатов футеровка разрушается вследствие колебания температур. В этом случае необходимо или поддерживать температуру в печи, сохраняя огнеупоры от разрушения, или отключать подачу топлива и охлаждать печь. При охлаждении футеровка неизбежно приходит в состояние, отличное от исходного, и может быть непригодна для повторного использования. В этом случае применяют термостойкие и теплоизоляционные материалы – волокнистые и высокоогнеупорные легковесные, обладающие наименьшей аккумулирующей способностью. Волокнистые материалы применяют как покрытие ранее установленного огнеупора для улучшения теплоизоляционных свойств футеровки или как полностью волокнистую футеровку печей. Последняя выполняется по следующей схеме:

Горячая сторона | Керамическое волокно ⟶ | Минеральная вата ⟶ | Кожух печи.

Толщина слоев футеровки рассчитывается по теплопроводности материалов и допустимым температурам на границе слоев. При этом принимают, что максимальная температура минеральной ваты не должна превышать 780 °С, каолиновой обычной 1260 °С, с добавкой оксида хрома 1450 °С. Волокнистые материалы крепятся к кожуху печи с помощью шпилек из легированной стали и керамических стержней. Шпилька проходит через слой волокнистой футеровки. Шайба и гайка, завинчиваемая на шпильку, крепят футеровку. Гайка защищается от воздействия высокой температуры слоем волокнистой плиты, прикрепляемой к футеровке. Керамическое волокно может выдерживать скорость газов у поверхности до 15 м/с. Волокно, защищенное кремнеземистым цементом с образованием жесткого защитного покрытия толщиной 0,25–0,50 мм, может работать при скорости газа до 35 м/с. Сравнение теплотехнических свойств футеровок различной конструкции с использованием алюмосиликатных волокон при одинаковых температурах наружной и внутренней поверхности показано на рис. 6.43.

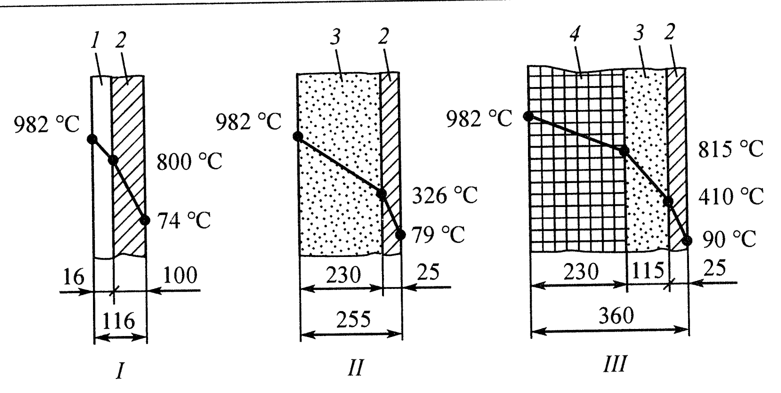


Рис. 6.43. Сравнение теплотехнических свойств футеровок различных конструкций при одинаковых температурах наружной и внутренней поверхностей:

1 – каолиновая вата; *2* – минеральная вата; *3* – легковесные огнеупорные изделия; *4* – плотные огнеупорные изделия

Вариант	*I*	*II*	*III*
Потери тепла, кДж/см²·с	0,533	0,533	0,613
Аккумулируется тепла, кДж/м³	20600	62500	550000
Масса футеровки, кг/м³	36	115	556

Опыт применения волокон в различных тепловых агрегатах позволяет экономить энергоресурсы (табл. 6.24).

***Таблица 6.24.* Экономия энергоресурсов за счет применения волокнистых материалов в различных печах**

Печи	Экономия	
	%	за счет уменьшения
Для обжига	25	Цикла обжига
Для плавки алюминия	35	Массы печи, затрат на футеровку
Туннельные	47	Цикла производства в 2 раза
Кузнечные	62	Продолжительности разогрева печи до 1500 °С с 6 до 2,5 ч

На рис. 6.44 показан пример конструкции футеровки термической печи, выполненной с использованием волокнистых материалов и штучных изделий.

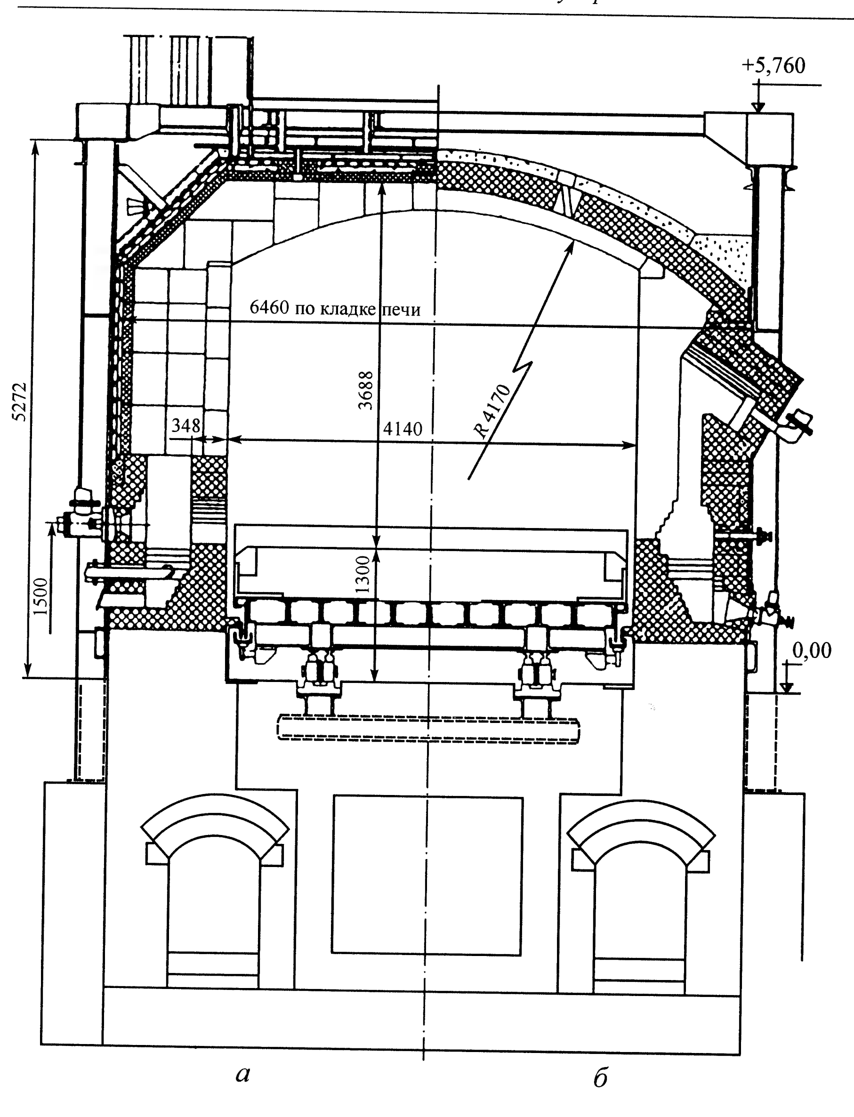


Рис. 6.44. Термическая печь с футеровкой из волокнистых материалов (*а,* уменьшены толщина стенки и масса футеровки) и из штучных изделий (*б*)

Одной из сложных проблем эксплуатации является крепление волокнистой изоляции к кожуху печи. Перспективным считается штабелирование или изготовление модулей из волокнистых материалов.

6.5.1. Применение волокнистых огнеупоров в черной металлургии

Возможный удельный расход волокнистых материалов на 1 т стали составляет около 0,08 кг. Благодаря существенным преимуществам волокнистых материалов их применение, безусловно, будет расширяться.

Коксовые печи

Рулонный материал используется как наружная изоляция огнеупорных форм в люках коксовых печей. Его низкая теплопроводность приводит к возрастанию температуры горячей поверхности огнеупора и устраняет отложение смолистых продуктов; снижаются также тепловые потери. Комбинация хорошей сжимаемости и упругости каолинового волокна делает его идеальным уплотняющим материалом. Он успешно используется в качестве уплотнительной среды между кирпичами и рамами люков в коксовых печах.

Агломерационные установки. Волокнистые покрытия успешно используются в качестве наружной изоляции огнеупорной облицовки в вытяжных зонтах агломерационных установок. При этом исключается водяное охлаждение, а также достигается экономия топлива.

Производство чугуна. Волокнистые материалы применяют для изоляции горячей поверхности кирпичной кладки трубопроводов горячего дутья. При применении волокнистых материалов в воздуховодах и температуре горячего дутья 950–1050 °С наружная температура кожуха снижается от 75–90 до 60–70 °С. Волокнистые материалы явились совершенным уплотнительным материалом в конструкции отсечного клапана, пробки на уровне колошника, люков и др. Другим примером успешного использования волокнистых материалов является их применение в компенсационном слое воздухонагревателей между кожухом и огнеупорной кладкой.

Производство стали. В мартеновских печах волокнистые огнеупоры применяют для заделки температурных швов. В конвертерном производстве волокнистыми материалами изолируют тепловые экра-

ны. Волокнистые чехлы защищают термопары погружения и приборы для определения степени окисленности стали.

Разливка стали. Волокнистые картон и бумагу используют в качестве уплотнения между изложницей и опорной плитой; в этом случае они предотвращают подтекания металла. Из волокнистых материалов делают вкладыши для теплоизоляции верхней части изложниц при разливке дорогостоящих спокойных сталей. В сталеразливочных ковшах волокнистую изоляцию применяют в арматурном слое, увеличивая при этом или полезный объем ковша, или толщину рабочего слоя футеровки.

Нагрев металла перед прокаткой. Волокнистыми материалами футеруют колпаковые печи, включая уплотнение затвора, глиссажные трубы. Волокнистые материалы применяют для футеровки всех нагревательных печей, термосов для перевозки слитков в горячем состоянии на большие расстояния (несколько сот километров). Изоляция подовых труб дает снижение расхода топлива – потери тепла уменьшаются от 26 % при использовании неизолированных труб до 8 % при использовании труб с изоляцией.

При применении волокнистой футеровки в электропечах сопротивления увеличивается срок их службы в 4 раза, стабилизируется тепловой режим обработки выпускаемой продукции, что обеспечивает улучшение их качества. В кольцевых печах для обжига кирпича уменьшается материалоемкость футеровки в 12–15 раз, увеличивается срок ее службы в 3–5 раз.

Изделия из поликристаллических корундовых волокон применяются в тех же зонах, что и алюмосиликатные. Например, футерованная печь для обжига фарфора дает экономию топлива 20–35 % и повышение производительности на 30–40 % за счет ускорения оборачиваемости печи, а выкатная печь объемом 4,2 м^3 для обжига фарфора после полной замены легковесной футеровки на волокнистую позволяет снизить затраты на монтаж и уменьшить цикл обжига.

При замене футеровки колпаковой печи, состоящей из легковесного кирпича (толщиной 257 мм) + минеральная вата (75 мм), на волокнистую в виде теплоизоляционной плиты (толщиной 50 мм) + мат (75 мм) + минеральная вата (50 мм) были получены результаты, приведенные ниже:

Футеровка	Традиционная	Из оксидных волокон
Аккумулируемое тепло, кДж/м^2	49385	1065
Потери тепла, Вт/м^2	840	860
Масса футеровки, кг/м^2	813	20
Толщина футеровки, мм	350	175

Области применения огнеупорных волокнистых материалов в тепловых агрегатах различных отраслей приведены в табл. 6.25.

К перспективным высокотемпературным теплоизоляционным безусадочным огнеупорным материалам следует отнести изделия из корундовых плавленых пустотелых сфер на керамическом вяжущем и засыпную изоляцию из них. Сравнительная зависимость теплопроводности λ легковесных изделий от температуры T приведена ниже:

Шамотные ШЛ-0,4 .... $\lambda = 0{,}103 + 0{,}234 \cdot 10^{-3}T$
Корундовые КЛ-1,3 .... $\lambda = 1{,}195 + 0{,}586 \cdot 10^{-3}T + 0{,}238 \cdot 10^{-6}T^2$
Корундовые из сфер на керамической связке .... $\lambda = 2{,}29 + 0{,}135 \cdot 10^{-3}T + 0{,}41 \cdot 10^{-6}T^2$
Засыпка из корундовых сфер ... $\lambda = 0{,}22 + 0{,}341 \cdot 10^{-3}T$
Пенодиатомитовые .... $\lambda = 0{,}093 + 0{,}185 \cdot 10^{-3}T$

***Таблица 6.25.* Области применения огнеупорных волокнистых материалов в агрегатах различных отраслей**

Тепловой агрегат	Элемент агрегата	Элемент футеровки	Огнеупорный материал	Температура применения, °С
Черная металлургия				
Обжиговые машины; воздухонагреватели доменных печей	Газопроводы, купол и стены	Изоляционные слои	Плиты МКРП-340	1200
Методические печи для нагрева металла перед прокаткой	Стены и свод	Изоляционные слои	Плиты обжиговые	1300
Газовые печи для термообработки металла: одностенные колпаковые печи для отжига рулона; трехстенные колпаковые печи для отжига рулона, прямоугольные колпаковые печи для проката	Стены и свод	Рабочий слой	Огнеупорный войлок МКРВ-200 или плиты обжиговые	1200
Печи с выкатным подом, печи с внешней механизацией; проходные печи	Стены и свод	Рабочий слой	Плиты обжиговые	1250–1300
Котлы-утилизаторы	Высокотемпературные зоны	Изоляционные слои	Плиты МКРП-340	До 1000
Машиностроение				
Газовые печи для термообработки изделий, печи с выкатным подом	Стены и свод	Рабочий слой	Плиты обжиговые	1300

Продолжение табл. 6.25

Тепловой агрегат	Элемент агрегата	Элемент футеровки	Огнеупорный материал	Температура применения, °C
Колпаковые печи	Стены и свод	Рабочий слой	Огнеупорный войлок МКРВ-200 или плиты обжиговые	1200
Печи с внешней механизацией; проходные печи; ямные печи	Стены и съемный свод	Рабочий слой	Плиты обжиговые	1200–1300
Электропечи сопротивления для термообработки изделий: печи (типа СДО) с выкатным подом и расположением электронагревателей на стенах и своде; шахтные печи (типа СШО) с расположением нагревателей на стенах				
Нефтеперерабатывающая промышленность				
Нагревательные печи	Стены и свод	Изоляционные слои	Огнеупорный войлок	1150
Трубчатые подогреватели различного назначения	Стены и свод радиантных камер	Рабочий слой	Огнеупорный войлок МКРВ-200 или плиты обжиговые	1150
Промышленность строительных материалов				
Туннельные печи для обжига кирпича, керамических дренажных труб	Свод и зона в зоне обжига	Рабочий слой	Плиты обжиговые	1150–1200
Конвейерные печи для обжига эмалированных изделий				
Паровые котлы средней производительности типа ДКВР	Стены и свод	Рабочий слой	Плиты обжиговые или огнеупорный войлок МКРВ-200	300–800
Водонагревательные котлы средней производительности				

В печах и теплотехнических установках, футеровка которых испытывает длительную механическую нагрузку, применяют шамотные, диатомитовые или вермикулитовые легковесные теплоизоляционные изделия. Предел прочности при сжатии этих изделий в холодном состоянии более 0,5 МПа, их теплопроводность показана на рис. 6.45.

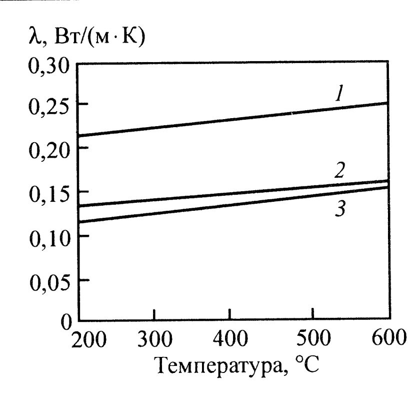


Рис. 6.45. Теплопроводность λ шамотных (*1*), вермикулитовых (*2*) и диатомитовых (*3*) теплоизоляционных изделий кажущейся плотностью 0,46, 0,39 и 0,47 г/см³ соответственно

Величина теплового потока, *Q*, применительно к стационарным условиям, определяется по закону Фурье:

$$Q = -\lambda \text{ grad } T, \qquad (6.2)$$

где λ – коэффициент пропорциональности (теплопроводности); grad *T* – градиент температур.

Таким образом, чем меньше теплопроводность материала футеровки, тем меньше величина теплового потока, а следовательно, и величина потерь тепла в окружающую среду.

Теплопроводность материалов с одинаковыми пористостью и плотностью может изменяться при варьировании некоторых микроструктурных характеристик: величины зазора между частицами твердой фазы, теплопроводности связки и т. п. Так, при колебаниях относительной толщины микротрещин (толщина зазора) от 10^{-2} до 10^{-4} теплопроводность материала изменяется на порядок особенно при малых контактах (10–20 %) между твердыми фазами. Поэтому пенодиатомитовые изделия, твердая фаза которых представлена трехмерным кремнеземистым каркасом, сложенным из отдельных скелетов (диатомий), размер которых составляет порядка 100 нм, имеет теплопроводность меньше, чем вермикулитовые и шамотные изделия несмотря на то, что плотность пенодиатомитовых изделий больше. Каждая створка диатомеи в свою очередь пронизана мельчайшими микро- и нанопорами. Присутствие этих пор, а также число целых створок диатомий и их крупных обломков в породе служат одними из показателей качества диатомита и характеризуют теплофизические свойства изделий из этого материала. Области применения теплоизоляционных пенодиатомитовых изделий в некоторых тепловых промышленных агрегатах приведены в табл. 6.26.

Таблица 6.26. Применение пенодиатомитовых изделий марки КПД 400-И производства ООО «Диатомовый комбинат» в некоторых тепловых агрегатах

Тепловой агрегат	Элемент агрегата	Элемент футеровки
Черная металлургия		
Доменная печь	Воздухонагреватель	Кладка стен, футеровка воздуховодов
Коксовая батарея	Коксовая печь	Кладка стен, футеровка дверей коксовых батарей, изоляция зеркал-рефлекторов и др.
Цветная металлургия		
Электролизер	Катодная часть	Футеровка подины
Миксер	Стена и подина	Кладка стен и подины
Промышленность строительных материалов		
Туннельная печь по обжигу керамических изделий	Стены печи	Зоны обжига, подогрева, охлаждения
Электроэнергетика		
Котлы ТЭЦ и ГРЭС	Паровые котлы, турбины, паропроводы	Изоляция тепловыделяющих элементов

Кроме приведенных выше областей применения пенодиатомитовые изделия по технико-экономическим показателям широко применяются в стекловаренных, мартеновских и других нагревательных печах металлургической промышленности; для футеровки различных тепловых сетей и энергетических установок; изоляции тепловых агрегатов в пищевой, целлюлозно-бумажной, нефтеперерабатывающей промышленности; в качестве тепло-, звукоизолирующего и огнестойкого материала в промышленном и гражданском строительстве.

Рекомендательный библиографический список

1. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов, И.Д. Кащеев. – М.: Металлургия, 1996. – 608 с.

2. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок: справочное издание. В двух книгах. Кн. 1. Производство огнеупоров / Под ред. И.Д. Кащеева. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 663 с.

3. Кащеев, И.Д. Оксидноуглеродистые огнеупоры / И.Д. Кащеев. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 265 с.

4. Кащеев, И.Д. Свойства и применение огнеупоров: справочное издание / И.Д. Кащеев, К.К. Стрелов. – М.: Теплотехник, 2004. – 352 с.

5. Химическая технология керамики: учебное пособие для вузов / Под ред. И.Я. Гузмана. – М.: Стройматериалы, 2003. – 496 с.

Поверхностная энергия оксидов

Оксид	Температура, °С	Поверхностная энергия, дин/см	Примечание
MgO	25	(110) 1362	(110)/(100) = 2,83
CaO	25	(110) 1032	(110)/(100) = 2,76
Al_2O_3	1850	905	Среднее значение
SiO_2	25	605	То же
BaO	1100	290	» »
ZrO_2 (стаб.)	1850	590	» »

Поверхностное натяжение плавленых оксидов

Оксиды	SiO_2	Al_2O_3	FeO	PbO	BaO	B_2O_3	GeO_2	CaO	MgO
Температура, °С	1750	2080	1400–1450	900	1800	1100	1150	2600	2800
Поверхностное натяжение, дин/см	400	700	580	132	307	90	250	472	554

Поверхностное натяжение шлаков

Химический состав, мас. %						Температура, °С	Поверхностное натяжение, дин/см
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	FeO	MgO		
44	16	–	40	–	–	1400–1450	480
67	21	–	12	–	–	1640	460
54	21	–	25	–	–	1420–1500	476
34	21	–	45	–	–	1420–1500	516
43	27	–	30	–	–	1440	520
33	27	–	40	–	–	1500	505
60	–	–	5	–	35	1460–1520	460
60	–	–	35	–	5	1460–1520	475
60	–	–	40	–	–	1460–1520	430
50	–	–	10	–	40	1460–1520	480
50	–	–	40	–	10	1460–1520	490
–	–	6,3	–	93,7	–	1300–1400	590
–	–	10,4	–	89,6	–	1300–1400	550
6,7	–	12,5	–	80,8	–	1300–1400	488
8,8	–	10,7	–	80,5	–	1300–1400	442
13,3	–	12,2	–	74,5	–	1300–1400	433
21,7	–	10,1	–	68,2	–	1300–1400	411
30,5	–	4,8	–	64,7	–	1300–1400	403

Некоторые свойства высокоогнеупорных оксидов и изделий из них

Свойства и характеристика	Al_2O_3	BeO	MgO	CaO	ZrO_2	TiO_2	VO_2	Cr_2O_3
Система кристаллов	Гекс.	Гекс.	Куб.	Куб.	Куб.	Куб.	Куб.	Гекс.
Структурный тип решетки, нм	α-Al_2O_3	ZnS	NaCl	NaCl	CaF_2	CaF_2	CaF_2	Корунд
Параметр решетки, нм	a = 0,512, α = 55°17′	a = 0,2695, c = 0,439	a = 0,4203	a = 0,4799	a = 0,508	a = 0,559	a = 0,547	–
Твердость по шкале Мооса	9	9	5–6	4,5	7	6,5	3,5	8,5
Истинная плотность, г/см³	3,97	3,02	3,60	3,35	5,60	9,69	10,96	5,23
Температура плавления, °С	2050	2530	2800	2570	2700	3050	2760	2300
Теплота образования, кДж/моль	1647	578	612	635	1081	1227	1074	1140
Теплота образования на 1 г-атом O_2, Дж/моль	549	578	612	635	540	613	537	–
Энтропия, Дж/моль	52,3	14,1	27,4	39,8	50,4	82,1	78,0	81,2
Истинная молярная теплоемкость, Дж/моль	79,1	25,4	37,8	42,8	63,1	85,3	64,4	–
Средний ТКЛР, 10^{-6} K^{-1}(в интервале температур, °С)	8,4(20–1000)	10,6 (20–1700)	15,6 (20–1700)	13,8 (0–1000)	7,7 (70–1000)	10,2 (25–1700)	10,52 (25–1000)	–
Модуль упругости при 20 °С, 10^5 МПа	3,82	3,10	2,14	–	1,72	1,40	1,64	–
Предел прочности при сжатии при 20 °С, МПа	3000	800	1400	–	2100	1500	980	–
Предел прочности при растяжении при 20°С, МПа	265,0	100,0	98,5	–	148,5	100,0	–	–
Теплопроводность при нулевой пористости, Вт/(м·К), при температуре, °С:								
100	30,27	217,72	34,46	15,24	1,95	10,30	9,80	–
1200	5,53	17,25	5,86	–	2,39	2,51	–	–
1600	6,07	15,16	6,57	–	–	–	–	–
Энергия Гиббса ΔG_{298}, кДж/моль (из элементов)	1532,6	569,4	578,2	604,2	1037,6	1169,4	1143,4	1059,0
Температура кипения, °С	2980	3840	2825	2850	4300	4072	3709	3000
Удельная теплоемкость c_p при 25 °С, Дж/(кг·К)	774,98	1017,39	937,84	900,16	–	61,80*	64,40*	794,66

* Указана в Дж/(моль·К).

Учебное пособие

Иван Дмитриевич Кащеев,
Константин Константинович Стрелов,
Петр Сергеевич Мамыкин

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОГНЕУПОРОВ

Редактор *Г.Г. Гаврик*

Технический редактор *Г.В. Лазарева*

Корректоры *Л.А. Колабина, И.М. Мартынова*

Компьютерная верстка *Е.А. Надиной*

Обложка художника *Н.П. Новиковой*

Соответствует санитарным правилам СнПин 1.2.1253-03
(санитарно-эпидемиологическое заключюение № 77.99.02.953.Д006128.08.03)

Подписано в печать 02.11.07. Формат $60 \times 90^1/_{16}$. Бум. офсетная № 1.
Печать офсетная. Гарнитура «Таймс Нью Роман».
Усл. печ. л. 47,0. Тираж 1000 экз. Заказ № 2047

«Интермет Инжиниринг»
127006, Москва, Старопименовский пер., д. 8, стр. 1-1А.
E-mail: info@imet.ru

Отпечатано с оригинал-макета
издательства «Интермет Инжениринг»
в ППП «Типография «Наука»,
121009, Москва, Шубинский пер., д. 6

ISBN 9785-89594-146-1

